

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE BAND VII.

**I. Studien über electricische Grenzschichten;
von H. Helmholtz.¹⁾**

Die bisherige Theorie der Vertheilung der Electricität in leitenden Körpern hat nur die aus den Wirkungen in die Ferne bekannten Kräfte dieses Agens in Rechnung gezogen und ist dadurch zu der Folgerung gekommen, dass Electricität, wenn sie sich in einem oder mehreren Körpern in das Gleichgewicht setzt, das Innere der Körper gänzlich verlässt und nur auf der Oberfläche derselben eine unendlich dünne Schicht bildet. Dass in der That diese Schicht sehr dünn sei, und im Innern der Leiter nur verschwindend kleine Mengen von Electricität zurückbleiben, zeigen alle diejenigen Versuche, bei denen man einen electrisirten Leiter sich gegen eine ihn vollständig umschliessende und isolirte leitende Hülle entladen lässt und nach deren Entfernung seinen electricischen Zustand untersucht.

Solange wir es nur zu thun haben mit einer einfachen electricischen Grenzschicht eines Leiters, der ohne Sprung im Werthe der Potentialfunction die benachbarten Leiter oder Isolatoren berührt, entsteht durch die Annahme eines in unendlich dünner Schicht ausgebreiteten endlichen Quantum von Electricität, dessen Raumdichtigkeit also unendlich gesetzt werden muss, auch keine weitere Schwierigkeit, da das Arbeitsäquivalent eines jeden Theils einer solchen electricischen Anhäufung, welches dem halben

1) Im Auszuge veröffentlicht in den Monatsberichten der Berliner Akademie 27. Februar 1879.

Producte aus dem betreffenden Quantum und dem an Ort und Stelle geltenden Potentialwerthe gleich ist, endlich bleibt.

Anders dagegen verhält es sich in denjenigen Fällen, wo ein Sprung im Werthe der Potentialfunction an der Grenze zweier verschiedener Körper eintritt, unter welchen Fällen der bekannteste und am meisten untersuchte derjenige ist, wenn zwei Leiter unter dem Einflusse einer zwischen ihnen wirkenden galvanischen Kraft sich berühren. Um einen Unterschied im Werthe der Potentialfunction herzustellen, muss sich in diesem Falle längs der Grenzfläche eine electrische Doppelschicht ausbilden.

Wenn eine reine Zink- und Kupferplatte, die in metallischer Verbindung sind, mit ihren Oberflächen einander genähert werden, so lagern sich immer grössere Quanta positiver Electricität in der Zinkfläche, negativer in der Kupferfläche ab, je näher sie einander kommen. Wenn wir mit D den Abstand der Platten bezeichnen, mit e die Dichtigkeit der positiven Electricität auf der Zinkplatte, welche der der negativen auf der Kupferplatte gleich ist, so bleibt hierbei das Product eD constant, wie sehr sich die Platten auch einander nähern. Ich habe dieses Product das Moment der electrischen Doppelschicht genannt.¹⁾ Es ist dasselbe gleich dem durch 4π dividirten Unterschiede in dem Werthe der Potentialfunctionen beider Platten. Da nun dieser Unterschied des Potentials von gleicher Grösse bleibt, auch wenn die Platten in dieselbe vollständige Berührung kommen, welche an der bisher schon vorhandenen leitenden Verbindungsstelle derselben bestand, so muss das Moment der längs ihrer Grenzfläche lagernden electrischen Doppelschicht auch in diesem Falle unverändert bleiben.

Es hat schon Sir William Thomson darauf aufmerksam gemacht, dass die Bildung dieser electrischen Doppelschicht eine Arbeitsleistung repräsentire, nämlich

1) Pogg. Ann. LXXXIX. p. 211. 1853.

für die Einheit der Fläche bei electrostatischem Maasse des Potentialunterschiedes $(P - P_1)$ die Grösse

$$\frac{1}{2}(P - P_1)e = 2\pi D \cdot e^2 = \frac{(P - P_1)^2}{8\pi D}.$$

Die entsprechende Arbeit kann geleistet werden entweder mechanisch durch die Anziehungskraft, welche die metallisch verbundenen und infolge dessen geladenen Platten bei ihrer Annäherung aufeinander ausüben, oder thermisch, wenn man die Platten in isolirtem Zustande einander nähert und sie dann durch einen leitenden Draht miteinander in Verbindung setzt, sodass sie sich jetzt erst electricisch laden. Die hierbei stattfindende Electricitätsbewegung würde im Schliessungsdrahte Wärme erzeugen nach den von Hrn. P. Riess für Leydener Batterien nachgewiesenen Gesetzen. Diese Arbeitsleistung würde unendlich sein, wie die obenstehenden Ausdrücke ihres Werthes erkennen lassen, wenn $D = 0$, und infolge dessen $e = \infty$ werden könnte. Sir W. Thomson machte geltend, dass diese Arbeitsleistung bei grösster Flächenverbreiterung zweier gegebener Metallstücke höchstens äquivalent der bei ihrem Zusammenschmelzen entwickelten Wärme werden könnte; wobei ihre Vereinigung jedenfalls eine innigere ist, als bei blosser Aneinanderlagerung der aus ihnen gefertigten Metallblättchen. Wenn diese Blätter schliesslich zu dünn werden, um die electricische Doppelschicht noch aufzunehmen, wird die Grenze ihrer electricischen Arbeitsleistung erreicht sein. Auf diese Weise lässt sich ein Minimum für den Werth der Grösse D angeben. Sir W. Thomson¹⁾ schätzt dieses auf ein Millimeter, dividirt durch 30 Millionen.

Einen Fall wirklicher molecularer Berührung zweier Leiter mit der Fähigkeit zu einem Potentialsprunge von wechselnder Grösse bieten uns metallische Electroden in einem Electrolyten, der durch die angewendete electromotorische Kraft nicht zersetzt werden kann. Auch in diesem

1) Silliman J. (2) L. p. 38—44; p. 258—261. 1870. Nature 31/3 und 19/3. 1870.

Fälle müssen sich unter dem Einflusse des polarisirenden Stromes electriche Doppelschichten an den Electrodenflächen ausbilden, deren electricches Moment dem zur Zeit vorhandenen Potentialsprunge zwischen der betreffenden Electrode und der Flüssigkeit entspricht, und die sich im depolarisirenden Strome wieder entladen können, soweit sie nicht durch Diffusionsprocesse oder durch einen Rest metallischer Leitung im Electrolyten zerstört sind.

Kohlrausch's Untersuchungen über die Capacität von Platinflächen bei der Electrolyse des Wassers ergeben den mittlern Abstand solcher Schichten gleich dem 2475 000sten Theil eines Millimeters, wenn man die Polarisation auf beide Platten gleichmässig vertheilt annimmt; das Doppelte, falls die ganze Kraft nur an der mit Wasserstoff beladenen Platte liegt. Wenn auch hierbei Sauerstoff und Wasserstoff von der Electricität mit fortgeführt sind, beruht doch die Potentialdifferenz, als eine Wirkung, die sich auch in entfernten Theilen der Leiter äussert, nur auf der Anhäufung der mit den Atomen beider Elemente verbundenen Electricitäten.

Die Kraft, welche die Arbeit bei der Bildung der galvanischen Ladung sich berührender Metalle leistet, kann, wie ich schon in meiner Abhandlung über die Erhaltung der Kraft auseinandergesetzt habe, nur gesucht werden in einer verschiedenen Anziehung der verschiedenen Metalle zu den beiden Electricitäten. Nennen wir K_c das Quantum potentieller Energie, welches durch die Anziehungskräfte des Kupfers gegen die positive electrostatische Einheit dargestellt wird, wenn diese in einer gegen die Molecularkräfte grossen Entfernung befindlich ist, und welches Quantum also verloren geht, wenn jene electriche Einheit in das Innere des Kupfers übergeht, bezeichnen wir mit K_z dieselbe Grösse für das Zink, so wird durch den Uebergang des Quantums dE aus Kupfer von dem Potentiale P_c in Zink vom Potentiale P_z , an potentieller Energie gewonnen die Grösse

$$dE \{K_c - K_z - P_c + P_z\}.$$

Im Gleichgewichtszustande muss diese Arbeit gleich Null sein, also

$$P_c - K_c = P_z - K_z,$$

oder die beiden Metalle in leitender Berührung werden die constante Potentialdifferenz annehmen

$$P_z - P_c = K_z - K_c.$$

Nehmen wir noch ein anderes Metall, Platina, mit dem Index p , hinzu, so wird

$$P_p - P_c = K_p - K_c$$

$$P_p - P_z = K_p - K_z = (K_p - K_c) + (K_c - K_z).$$

In diesen Gleichungen ist das Gesetz der Spannungsreihe enthalten, welches also aus jener Annahme unmittelbar folgt. Dieses Gesetz gilt für Körper, welche ohne Electrolyse leiten und gleiche Temperatur haben. In solchen strebt die Electricität einem Gleichgewichtszustande zu. Dass sie einen solchen bei der Einschaltung electrolytischer Leiter nicht erreichen kann, sondern in dauernder Strömung bleibt, würde im Sinne der erwähnten Theorie darauf zurückzuführen sein, dass die letztere Classe der Leiter unter den gesetzten Bedingungen fortschreitender chemischer Umsetzung anheim fällt, und dadurch die Erreichung ruhenden Gleichgewichts verhindert wird.

Jede der erwähnten Grössen K ist die Arbeit einer Kraft, welche erst in molecularen Entfernungen in Wirksamkeit tritt. Wir werden uns deshalb denken können, dass der Werth K_z bei Ueberschreitung der Grenzfläche beider Metalle in den Werth K_c nicht sprunghaft übergeht, sondern continuirlich, aber innerhalb einer Grenzschicht, deren Breite mit dem Wirkungskreise der Molecularkräfte von gleicher Grössenordnung ist. Dann würde also die Grösse

$$P - K = P_c - K_c = P_z - K_z$$

in der electricischen Grenzschicht, soweit keine anderen Kräfte gleichzeitig auf diese einwirken, constanten Werth behalten können, und die Dichtigkeit der Electricität in

der kleinen Entfernung x von der Grenzfläche gegeben sein durch die Gleichung

$$-4\pi\varepsilon = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = + \frac{\partial^2 K}{\partial x^2}.$$

Dies ergibt also einen endlichen Werth der electricischen Dichtigkeit und demgemäss auch einen endlichen Werth der electricischen Arbeitsgrösse. Andere moleculare Kräfte können möglicherweise auch noch Einfluss haben, die von der Bindung electricischer Aequivalente an die ponderablen Atome, wie sie in den Electrolyten sich zeigt, herrühren. Solche sind von B. Riemann¹⁾ in seiner „Theorie des Rückstandes electricischer Bindungsapparate“ berücksichtigt worden.

Es liegt kein Grund vor, die Existenz der mit K bezeichneten Kräfte auf die gut leitenden Körper zu beschränken, und in der That reihen sich die Erscheinungen der Reibungselectricität, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, den galvanischen Ladungen in ganz ungezwungener Weise an.

Wenn zwei Metalle voneinander abgehoben werden, so bleibt ihre Ladung diejenige, die im Momente der letzten Berührung an einem Punkte der Flächen bestand, weil die Electricität mit einer Geschwindigkeit, gegen welche die der mechanischen Bewegung verschwindet, sich in das Gleichgewicht setzt. Diese übrigbleibende Ladung ist deshalb auch von sehr unbeständiger Grösse, weil die Lage der Platten im Momente, wo ihre letzte Berührung aufhört, immer kleine Unterschiede zeigen wird, die sehr grossen Einfluss auf die Dichtigkeit ihrer noch bestehenden electricischen Ladung haben können. Wenn aber einer oder beide Körper isolirend sind, so kann die Entladung nur sehr unvollständig erfolgen, und die an der frühern Grenzfläche gebundenen Electricitäten werden dann getrennt und frei. Dass sie dabei sehr hohe Werthe der Potentialfunction erreichen können, zeigt eine einfache Berechnung.

1) Gesammelte Werke. p. 345. Leipzig 1876.

Nehmen wir an, dass eine Kupfer- und Zinkplatte, kreisrund vom Radius R , deren electromotorische Kraft wir gleich A setzen wollen, eine Doppelschicht vom Abstände D ausgebildet hätten und ohne Entladung getrennt werden könnten, so wäre bei der electromotorischen Kraft A und dem Abstände D

$$+ 4 \pi \varepsilon = \frac{A}{D},$$

und das Quantum der auf jeder einzelnen Scheibe angehäuften Electricität

$$\pi R^2 \cdot \varepsilon = \frac{A R^2}{4 D}.$$

Diese Masse auf jeder der leitenden Scheiben, nachdem sie voneinander entfernt sind, im Gleichgewichte vertheilt, würde die Dichtigkeit

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{R \varepsilon}{\sqrt{R^2 - \varrho^2}}$$

geben und das Potential

$$P = \frac{1}{2} \pi^2 R \varepsilon = + \frac{1}{2} \pi \frac{R A}{D}.$$

Setzen wir $R = 10$ cm und D gleich einem Milliontel Millimeter, so würde die Potentialdifferenz gegen eine zur Erde abgeleitete Platte des andern Metalls dadurch auf das 39 270 000-fache gesteigert.

Da nach Sir W. Thomson's Messungen¹⁾ eine Batterie von 5510 Daniell'schen Elementen im Stande ist, einen Funken von $\frac{1}{2}$ cm Länge zwischen sehr schwach gekrümmten Platten hervorzubringen, so würde, wenn A gleich der Kraft von einem Daniell gesetzt wird, jene Platte Funken von 891 cm Länge hervorbringen können, wenn die Proportionalität der Schlagweite mit der Potentialdifferenz bis zu solchen Entfernungen reichte.

Diese Berechnung lässt erkennen, dass bei vollkommener Isolation auch electromotorische Kräfte, die viel kleiner wären als die galvanische Spannung zwischen Kupfer und Zink, Wirkungen, wie sie in unseren Electrisirmaschinen

1) Papers on Electrostatics p. 259.

vorkommen, erzeugen könnten, und andererseits, dass es zur Erzielung starker Wirkungen dieser Art wesentlich auf möglichst vollständige Leitungsunfähigkeit mindestens eines der geriebenen Körper ankommen wird, was mit der praktischen Erfahrung vollkommen übereinstimmt.

Die Reibung unter mässigem Drucke wäre hiernach als das Mittel zu betrachten, um eine sehr innige und ausgedehnte Berührung der beiden electricisch differenten Körper unter Beseitigung aller ihrer Oberfläche anhaftenden fremdartigen Schichten zu bewirken. Allerdings ist eine Spannungsreihe für die Reibungselectricität nur sehr unvollständig nachzuweisen, und das Verhalten verschiedener Körper zueinander wechselt unter scheinbar sehr geringfügigen oder auch wohl gar nicht erkennbaren Modificationen. Dies erklärt sich zum Theil daraus, dass nur die oberflächlichste Schicht, vielleicht von einem Milliontel Millimeter Dicke über die Wirkung entscheidet. Diese kann verändert sein, ohne dass wir es erkennen; sie kann durch das Reiben entfernt werden, und eine zwischen ihr und der innern Substanz entwickelte electricische Ladung kann zum Vorschein kommen. Oder es können ältere Ladungen des Isolators ihre Rückstände zurückgelassen haben und durch eine entgegengesetzte Ladung der Oberfläche nach aussen unwirksam geworden sein. Wird diese dann durch Reibung entfernt, so kann es jene frühere Electricisirung sein, die zuerst zum Vorschein kommt. Dadurch erklären sich wohl viele der Unregelmässigkeiten, welche bei der Reibung von Körpern eintreten, die in der Spannungsreihe einander sehr nahe stehen.

Solange die geriebenen beiden Körper eng aneinander liegen, werden die entsprechenden electricischen Doppelschichten durch die Anziehung der ponderabelen Molekeln festgehalten, und ihre Potentialfunction ist von geringem Werthe, da zwei entgegengesetzte Schichten eng aneinander liegen. Wo sie sich aber voneinander trennen, wird ihr Potential schnell steigen, und da zwischen einem stark geladenen Isolator und einem Leiter auch Funken über-

schlagen können, welche wahrscheinlich mit dem Transport losgerissener und electricisirter ponderabler Theilchen verbunden sind, so wird unmittelbar hinter der Trennungslinie beider Körper die Gefahr theilweiser Vereinigung der getrennten Electricitäten bestehen, wenn der eine von beiden hinreichendes Leitungsvermögen hat, um das zu Funkenentladungen nöthige schnelle Herbeiströmen der Electricität zu gestatten.

Dieser Gefahr entgeht man bei der gewöhnlichen Construction der Electrisirmaschinen dadurch, dass man an den hintern Rand des Reibzeuges ein isolirendes Gewebe befestigt, welches in einem ähnlichen electricischen Gegensatze zur Scheibe steht, wie die amalgamirte metallische Fläche. Unter diesen Umständen dauert die Bindung der electricischen Doppelschicht durch Molecularkräfte bis an den Trennungsrand des gefirnisten Seidenzeugs, und hier können zwischen den beiden Isolatoren Glas und Seide keine erheblichen Funkenentladungen mehr eintreten.

Der Anfang des Reibzeuges muss dagegen gut zur Erde abgeleitet sein, um positive Electricität an die neu ankommenden, gegen den Conductor entladenen Theile der Scheibe abgeben, beziehlich deren negative Electricität ableiten zu können. Die Combination eines nur am Anfange leitenden, am Ende isolirenden Systems für das Reibzeug entspricht in dieser Beziehung beiden Anforderungen.

Um die Rückentladungen jenseits der Trennungslinie der geriebenen Körper in einfachster Weise zu sehen, braucht man nur im Dunkeln eine Electrisirmaschine zu beobachten, an der man entweder die seidenen Anhängsel des Reibzeuges abgenommen hat, oder die man rückwärts dreht. Wenn man in den Spalt zwischen den Rand des Reibzeuges und der heraustretenden Scheibe hineinblickt, sieht man den dauernden Kranz von Lichtbüscheln, welche die freiverdenden Theile der Scheibe theilweise wieder gegen das Reibzeug entladen. Wenn man dagegen in normaler Richtung dreht, und die Seidenlappen sich an die Scheibe an-

legen, ist an deren freiem Rande nichts von einer Lichterscheinung zu sehen.

Ein wie grosser Theil der Electricität der Scheibe sich rückwärts entladet, wenn der Hinterrand des Reibzeugs ungedeckt ist, zeigt sich, wenn man die Electricität der Maschine in eine Maassflasche treten lässt und die Zahl der Umdrehungen notirt, welche zwischen zwei Entladungen der Flasche vergehen. Die Arme des Conductors einer Maschine mit zwei Reibzeugen hatte ich bei einem solchen Versuche in die Mitte zwischen den Rand der Seide und des folgenden Reibzeugs gebracht, sodass der Weg der geriebenen Theile der Scheibe durch die Luft bis zum Conductor beim Vorwärts- und Rückwärtsdrehen gleich gross war. Dennoch gab die Scheibe im erstern Falle, wo der Schutz durch die Seide eintrat, doppelt soviel Electricität an den Conductor ab, als im letztern Falle, obgleich im erstern der Weg der geriebenen Glasfläche um fast einen Quadranten, den sie unter der Seide zurücklegte, länger war. Daraus ergibt sich, dass wenn die Scheibe ungedeckt den leitenden Theil des Reibzeugs verlässt, etwa die Hälfte der angehäuften Electricität sich in das Reibzeug rückwärts entladet.

Die Lichterscheinung, welche man im Dunkeln an einem Barometer sieht, wenn die Kuppe des Quecksilbers im Vacuum sich abwärts bewegt, ist derselben Art.

Schleift also ein Halbleiter, z. B. Leder auf einer Glasfläche, wobei sich das Glas positiv, das Leder negativ ladet, so wird die positive Electricität des Glases an der Trennungslinie theilweise auf das Leder zurückschlagen müssen, während das halb entladene Glas, wo es den vordern Rand einer neuen Lederfläche erreicht, wieder positive Electricität dem Leder entzieht, negative an dasselbe abgeben wird. Daraus erklären sich höchst einfach die sogenannten Reibungsströme, welche Hr. Zöllner¹⁾

1) Pogg. Ann. CLVIII. p. 479—539, 1876. Ich erwähne die Sache hier, da sich zeigt, dass nicht alle Physiker die Ursache dieser Erscheinung gemerkt haben.

beschrieben hat. Verstärkt werden dieselben natürlich in hohem Maasse, wenn man den Enden des Reibzeugs gute metallische Leiter anlegt, wie es die Galvanometerdrähte, beziehlich die mit diesen verbundenen und die Enden der Reibzeuge umfassenden Stanniolstreifen¹⁾ in den Zöllner'schen Versuchen waren. Könnte man jeden Verlust des geriebenen Glases an Electricität vermeiden von dem Momente an, wo es den hintern Rand des Reibzeugs verlässt, bis zu dem, wo es sich wieder anlegt, so würden auch diese angeblichen Reibungsströme aufhören. Da aber ausser der Entladung gegen den Hinterrand des Reibzeugs bei stark electrisirten Scheiben auch noch die Luft, der in dieser schwebende Staub, mangelhafte Isolirung des Glases, Büschelentladungen gegen ziemlich entfernte Conductoren Verluste herbeiführen können, so werden sich Spuren eines electrischen Spannungsunterschiedes zwischen dem vordern und hintern Rande des Reibzeugs wohl immer auffinden lassen.

Dass auch die besten Isolatoren ein gewisses Leitungsvermögen haben, zeigen die Rückstandserscheinungen der Leydener Flaschen und Hrn. Wüllner's Versuche, wonach bei längerer Einwirkung vertheilender electrischer Kräfte schliesslich auch in allen isolirenden Körpern die dem electrischen Gleichgewichtszustande entsprechende Electricitätsvertheilung eintritt. Dadurch wird es möglich, dass auch bei Isolatoren die electrische Ladung ihrer sich berührenden Grenzschichten durch gegenseitigen Austausch entgegengesetzter Electricitäten eintritt wie bei Metallen. Da die Strecken, durch welche Electricität fortzuleiten ist, wahrscheinlich nur Milliontheile eines Millimeters betragen, und innerhalb dieser kurzen Strecke ein endliches Potentialgefälle, d. h. eine ausserordentlich grosse electromotorische Kraft wirkt, so werden erhebliche Mengen von Electricität schon in sehr kurzer Zeit übertreten können, wenn auch die Herstellung des vollen Gleichgewichts-

2) l. c. Taf. VI Fig. 4 mit *s* bezeichnet.

zustandes viele Stunden in Anspruch nehmen sollte, wie es z. B. bei den Rückstanderscheinungen der Leydener Flaschen der Fall ist. Dass übrigens in den gewöhnlichen Electrisirmaschinen die Zeit des Durchganges durch das Reibzeug zur vollen Ladung der Scheibe nicht genügt, zeigt sich darin, dass man bei langsamerem Drehen weniger Umdrehungen zur Ladung einer Maassflasche braucht, als bei schnellerem, gute Isolation vorausgesetzt.

Einen eigenthümlichen mittlern Fall, der sich zwischen die Electricitätserregung durch den galvanischen Gegensatz ruhender Körper und die durch gleitende Reibung fester Körper einschaltet, bilden die Erscheinungen, die beim Fließen benetzender Flüssigkeiten längs einer festen Wand eintreten. Obgleich hierbei die äusserste Flüssigkeitsschicht in den meisten Fällen wahrscheinlich unverschiebbar fest an der benetzten Wand haftet, wofür wir im Folgenden noch neue Belege finden werden, und also eigentlich in der Nähe der Wand nur Flüssigkeit gegen Flüssigkeit sich verschiebt, so finden wir doch, dass ponderomotorische und electromotorische Kräfte auftreten, die vom Einflusse der berührenden Wand herrühren. Das letztere hat Hr. G. Quincke sowohl für die Fortführung der Flüssigkeit unter Einwirkung electrischer Ströme, wie für die electromotorischen Kräfte, die durch Bewegung der Flüssigkeit entstehen, meines Erachtens in sehr ausreichender Weise gezeigt. Eine willkommene Ergänzung seines Beweises gibt die kürzlich erschienene Arbeit von Hrn. J. Elster¹⁾. Dieses Gebiet von Erscheinungen zeichnet sich dadurch aus, dass namentlich von den Herren G. Wiedemann und G. Quincke eine Anzahl bestimmter quantitativ definirter Gesetze der Erscheinungen nachgewiesen worden sind. Die Art der Flüssigkeitsbewegung, die dabei vor sich geht, ist wenigstens in denjenigen Fällen, wo in hinreichend engen Röhren und bei mässiger Strömungsgeschwindigkeit die Wirkungen der

1) Wied. Ann. VI. p. 553. 1879.

Flüssigkeitsreibung Zeit haben, sich vollständig zu entwickeln und einen stationären Zustand herbeizuführen, wohl bekannt, theoretisch ableitbar und nach Poiseuille's Vorgänge durch eine Reihe von Beobachtern mit den tatsächlichen Erscheinungen verglichen.

Ich werde im Folgenden zu zeigen versuchen, dass die durch das Experiment gefundenen Gesetze dieser Erscheinungen sich vollständig aus der an die Spitze gestellten Voraussetzung über die Natur der galvanischen Spannungsunterschiede herleiten lassen, wenigstens in denjenigen Fällen, wo die Bewegung der Flüssigkeit die den Poiseuille'schen Gesetzen zu Grunde liegenden Strömungsbedingungen einhält.

Die Voraussetzungen meiner Erklärung sind also folgende: Die Flüssigkeit steht in galvanischem Gegensatz gegen die Wand des Gefäßes, und beide bilden längs ihrer Grenzfläche eine electriche Doppelschicht aus. Der in die Flüssigkeit fallende Theil dieser Schicht ist in der Regel (abgesehen von den durch Hrn. G. Quincke nachgewiesenen Ausnahmen) positiv. Derselbe hat eine ausserordentlich geringe, aber doch nicht verschwindende Dicke. Die gegen die Grenzfläche gekehrte Seite dieser Wand haftet (wenigstens in den Fällen, auf die sich die experimentell gefundenen Gesetze beziehen) unverschiebbar an der Wand; der Rest ist verschiebbar, aber der inneren Reibung der Flüssigkeit unterworfen. Wird durch die Flüssigkeit ein electricher Strom geleitet, der ein Potentialgefälle, also auch ponderomotorische electriche Kräfte hervorbringt, die auf electricch geladene Theile zu wirken im Stande sind, so treiben diese zunächst die positiv geladene Wandschicht der Flüssigkeit mit fort. Wegen der innern Reibung der Flüssigkeit hat dies aber die Folge, dass der ganze Querschnitt der Röhre dieselbe Bewegung annimmt, wenn kein hydraulischer Gegendruck widersteht. Ist ein solcher vorhanden, so addirt sich die durch den Druck bedingte Flüssigkeitsbewegung zu der durch die electricchen Anziehungskräfte bedingten. Treibt der Druck gerade

so viel Flüssigkeit rückwärts durch jeden Querschnitt der Röhre, als die electricische Kraft vorwärts treibt, so tritt ein stationärer Stand der Flüssigkeit ein, wobei längs der Wand der Röhre der Strom im Sinne der electricischen Kraft, im Centrum im Sinne des hydrostatischen Druckes vor sich geht.

Wirkt andererseits nicht eine äussere electromotorische Kraft auf die Röhre ein, sondern ein hydrostatischer Druck, der zunächst das Wasser fortreibt, so werden mit diesem auch die inneren Theile der electricisch geladenen Grenzschichten der Flüssigkeit fortgetrieben. Solange diese sich mit gleichbleibender Geschwindigkeit parallel der Röhrenwand verschieben und daher fortdauernd gleichmässig unter dem Einflusse von deren galvanischen Kräften bleiben, wird ihr electricisches Gleichgewicht nicht gestört. Jenseits des Ausflusses der Röhre aber werden sie entweder durch Wirbelbewegung von der Wand losgerissen, oder wenn sie an dieser bleiben, wegen verminderter Strömungsgeschwindigkeit in dickerer Schicht zusammengedrängt. Durch beide Processe wird ihre positive Ladung ganz oder theilweise dem bindenden Einflusse der negativen Schicht in der Wand entzogen und frei werden.

Am Anfange des Rohres andererseits werden neue Schichten an die Wand treten, und da letztere schon negativ geladen ist, werden sie ihre positive Electricität dem Reste der Flüssigkeit entnehmen, negative darin lassen müssen.

Die vor dem Anfange des Rohres angesammelte negative und die jenseits des Endes gesammelte positive Electricität werden sich theils durch die Flüssigkeitssäule des Rohres, theils durch jede andere Leitung, die ihnen geboten wird, wieder ausgleichen. In einer solchen Leitung wird also ein galvanischer Strom sich zeigen. Wenn keine anderweitige Leitung da ist, wird sich die electricische Potentialdifferenz zwischen den Enden des Rohres so weit steigern müssen, bis durch Leitung im Rohre so viel Electricität zurückfliesst, als durch Convection mit den Wassertheilchen vorwärts getrieben wird.

In den wesentlichen Grundzügen stimmt diese Erklärung mit derjenigen überein, welche Hr. G. Quincke¹⁾ gegeben hat. Derselbe hat nur die Bewegungen der reibenden Flüssigkeit damals nicht im Einzelnen soweit bestimmen können, als es mit Hülfe unserer gegenwärtigen Kenntnisse möglich ist, und deshalb quantitative Bestimmungen aus seinen theoretischen Betrachtungen nur für wenige der einfachsten Verhältnisse herleiten können.

Für eine Reihe von Fällen liegen die hinreichenden experimentellen Data vor, um auch die Grösse der galvanischen Spannung zwischen Flüssigkeit und Wand zu berechnen, die nach der eben skizzirten Theorie vorausgesetzt werden muss. Es zeigt sich, dass diese sich durchaus nicht weit von den zwischen Metallen beobachteten Werthen der galvanischen Kraft entfernt, und nur der electromotorischen Kraft eines oder weniger Daniell'scher Elemente gleich zu setzen ist.

§ 1. Flüssigkeit durch einen electrischen Strom fortgetrieben.

Wir denken uns leitende Flüssigkeit in einer isolirenden cylindrischen Röhre enthalten, an der Grenze beider eine electrische Doppelschicht, deren Dicke wir als verschwindend klein gegen die linearen Dimensionen des Röhrenquerschnitts ansehen. Die Axe der Röhre sei Axe der x , die Geschwindigkeit der Flüssigkeit dieser parallel sei u , die Geschwindigkeitscomponenten senkrecht zur Axe der Röhre seien dagegen überall gleich Null, dann muss nach den hydrostatischen Gesetzen in einer incompressibelen Flüssigkeit sein

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0,$$

d. h. u kann nur noch Function von y und z sein. Ich bemerke, dass die hier vorausgesetzte Strömungsweise in hinreichend langen engen Röhren nicht nothwendig vom

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 582—394. 1861.

Anfange der Röhre an besteht, aber in deren entfernten Strecken unter dem Einflusse der Reibung zu Stande kommt und dann bis zum Ende der Röhre so bleibt. Es ist diese Art der Bewegung, für welche die Gesetze von Poiseuille gelten.

Bezeichnen wir weiter den hydrostatischen Druck mit p , die Reibungsconstante der Flüssigkeit mit k^2 und die electricische Kraft, die in Richtung der x auf die Volumeneinheit der Flüssigkeit wirkt, mit X , so ist die Strömungsgleichung für den stationären Strom

$$(1) \quad X - \frac{\partial p}{\partial x} = -k^2 \left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right].$$

Es sei ϵ die electricische Dichtigkeit der äusseren Flüssigkeitsschichten, welche ebenfalls nur Function von y und z , nicht von x ist; ferner sei J die Stromintensität, σ der specifische Widerstand der Flüssigkeit, φ die electricische Potentialfunction, alle diese Grössen nach electrostatischem Maasse gemessen, und Q der Querschnitt der Röhre, so ist nach Ohm's Gesetz

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{J \cdot \sigma}{Q}$$

und:

$$(1a) \quad X = -\epsilon \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \epsilon \cdot \frac{J \cdot \sigma}{Q}.$$

Die Gleichungen (1) und (1a) vereinigen sich zu:

$$(1b) \quad -\frac{\epsilon \cdot J \cdot \sigma}{Q} + \frac{\partial p}{\partial x} = k^2 \left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right].$$

Da u und ϵ von x unabhängig sein sollen, wird dasselbe hiernach auch für $\frac{\partial p}{\partial x}$ gelten. Dies wird also constant gesetzt werden können:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{P}{L},$$

wo P den Druckunterschied an den Enden der Röhre, und L deren Länge bezeichnet.

Die Grenzbedingung für die bewegte Flüssigkeit an der Gefässwand, wenn diese im Stande ist, längs dieser

Wand zu gleiten, wäre, wenn l die Gleitungsconstante der reibenden Flüssigkeit bezeichnet und N die nach innen gerichtete Normale:

$$(1c) \quad \bar{u} = l \frac{\partial u}{\partial N}.$$

Um die Gleichungen (1b) und (1c) zu erfüllen, können wir die Function u in zwei Theile zerlegen:

$$(2) \quad u = u_0 + u_1,$$

sodass:

$$(2a) \quad \frac{P}{L} = k^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2} \right),$$

$$(2b) \quad -\frac{\varepsilon \cdot \sigma J}{Q} = k^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2} \right),$$

$$(2b) \quad \bar{u}_0 = l \cdot \frac{\partial u_0}{\partial N},$$

$$(2c) \quad \bar{u}_1 = l \cdot \frac{\partial u_1}{\partial N}.$$

Diese Annahme erfüllt die durch die Differentialgleichungen vorgeschriebenen Bedingungen. Die Bewegung u_0 ist die, welche in reibender Flüssigkeit unter dem Einflusse eines hydrostatischen Druckes eintritt, u_1 dagegen ist die, welche die electriche Kraft ohne hydrostatischen Druck hervorbringen würde; beide superponiren sich einfach.

Vergleichen wir mit der Gleichung (2b) die aus den Gesetzen der electriche Potentialfunctionen mit Berücksichtigung von $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 0$ fließende Gleichung:

$$-4\pi\varepsilon = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2},$$

so ergibt sich daraus:

$$0 = \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \left[\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1 \right],$$

woraus folgt, da φ bei constantem J linear von x abhängig ist, u_1 aber gar nicht, dass:

$$\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1 = C - \frac{xQ}{J\sigma} + by + cz,$$

wobei C, b, c Integrationsconstanten sind.

Die Gleichung (2c) ergibt hiernach an der Grenzfläche:

$$\varphi_a - l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N} = C - \frac{xQ}{J\sigma} + (\overline{by} + \overline{cz}) - l \cdot \left(b \frac{\partial y}{\partial N} + c \frac{\partial z}{\partial N} \right).$$

Da φ die Potentialfunction der rings um das Rohr gleichmässig verbreiteten Doppelschicht ist, so wird sie, falls nur die Dicke dieser Schicht überall gegen den Krümmungshalbmesser der Fläche verschwindet, an allen Theilen des Umfanges den gleichen Werth haben müssen, und die von y und z abhängigen Glieder der letzten Gleichung müssen verschwinden, d. h. $b = c = 0$. In der Mitte des Rohres, wo $\varepsilon = 0$, können wir dann setzen:

$$\varphi_i = - \frac{xQ}{J\sigma}$$

und erhalten also:

$$\varphi_a - \varphi_i - l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N} = C.$$

Demnach wird der Werth der Strömung sein:

$$(3) \quad \frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1 = \varphi - \varphi_a + l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N}.$$

Wenn keine Differenz des hydrostatischen Druckes an den beiden Enden der Röhre stattfindet, so wird die andere Stromcomponente $u_0 = 0$ sein, und u_1 ist die einzige vorkommende. Die gesammte durch jeden Querschnitt der Röhre fließende Flüssigkeitsmenge U_1 hängt also dann auch nur von dieser ab. Unter der gemachten Voraussetzung, wonach die Dicke der electricischen Schicht, innerhalb deren kleinere Werthe von u_1 vorkommen, gegen die Dimensionen des Querschnittes Q der Röhre verschwindet, können wir den Werth von u_1 , der in der Mitte der Röhre constant ist, im ganzen Querschnitte derselben als constant betrachten und erhalten also:

$$(3a) \quad U_1 = \frac{\sigma \cdot J}{4\pi k^2} \left[\varphi_i - \varphi_a + l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right],$$

welcher Werth von den Dimensionen der Röhre unabhängig ist.

Bezeichnen wir ferner mit A die electromotorische Kraft, die den Strom J in der Länge L des Rohres unterhält, so ist:

$$\frac{J \cdot \sigma \cdot L}{Q} = A,$$

also können wir den Werth der Ausflussmenge auch in die Form bringen:

$$(3b) \quad U_1 = \frac{QA}{4\pi Lk^2} \left[\varphi_i - \varphi_a + l \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right],$$

welcher Werth von dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit unabhängig ist.

Poröse Thonplatten können wir als Wände betrachten, die von einem Systeme feiner Poren durchzogen sind. Versuche über das Gewicht Wasser, welches eine gewöhnliche für galvanische Batterien bestimmte Zelle einsaugt, und über das specifische Gewicht der nassen Zelle, zeigten, dass der feste Thon etwa doppelt soviel Raum einnimmt, als die Porencanäle, die er übrig lässt. Wenn man dann annimmt, dass Porencanäle von kreisförmigem Querschnitte gleichmässig nach allen Richtungen durch den Thon verlaufen, so ergibt die Durchgängigkeit für Druckdiffusion, wie sie aus einer Anzahl von Versuchen der Herren G. Wiedemann und Quincke für die gebrauchten Thonwände erhellt, dass der mittlere Durchmesser dieser Canäle auf $\frac{1}{13}$ bis $\frac{1}{10}$ mm zu berechnen wäre, sodass derselbe immerhin noch sehr gross wäre verglichen mit der muthmasslichen Dicke der electrischen Grenzschichten. Die hierauf bezügliche Voraussetzung unserer Rechnung ist also bei den Versuchen mit Thonplatten als erfüllt anzusehen. Da es nur auf den letztern Punkt ankommt, unterlasse ich es hier einzelne Berechnungen auszuführen. Auch liegen mir noch keine Fälle vor, wo alle zur Rechnung nöthigen Data an ein und derselben regelmässig gestalteten Thonplatte gewonnen worden wären.

Die Anzahl der Röhren wächst proportional der Oberfläche, ihre Länge proportional der Dicke des gebrauchten Plattenstücks. Bei gleichbleibender Beschaffenheit der

Thonplatten und der Flüssigkeit muss also nach Gleichung (3b) die Menge der ohne hydrostatischen Druck durchfliessenden Flüssigkeit proportional dem Potentialunterschiede an beiden Seiten der Platte, ihrer Oberfläche und umgekehrt proportional der Dicke derselben sein, wie es Hr. G. Wiedemann¹⁾ gefunden hat. Die wässerigen Flüssigkeiten fliessen in den Thonplatten in der Richtung der positiven Electricität, müssen also selbst gegen die Thonwand positive Spannung angenommen haben. Bei gleichbleibender Intensität des Stromes dagegen hat, wie Gleichung (3a) erkennen lässt, die Dicke L der Platte keinen Einfluss, und auch ihre Oberfläche nicht, da in jeder einzelnen Röhre die Intensität umgekehrt proportional der Anzahl N der Röhren sich verändert, und also das Product NJ constant bleibt, was ebenfalls in Uebereinstimmung mit Hrn. G. Wiedemann's Versuchen ist. Derselbe hat in § 5 seiner zweiten Abhandlung über die Bewegung der Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule²⁾ eine Reihe von Messungen gegeben, aus denen sich die Potentialdifferenz ($\varphi_i - \varphi_a$) berechnen lässt, unter der Voraussetzung, dass keine Gleitung stattfand. Wir werden übrigens nachher bei der Discussion der Versuche von Hrn. Quincke sehen, dass bestimmte Thatsachen gegen das Vorkommen der Gleitung in ähnlichen Fällen sprechen.

In den genannten Versuchen ist die Menge des durch den Strom abgeschiedenen Kupfers voltametrisch bestimmt worden. Nun zersetzt nach R. Bunsen Weber's electromagnetische Stromeinheit in der Secunde 0,009 2705 mgr Wasser. Oder da das Aequivalent des Kupfers Cu zu dem des Wassers H_2O sich wie 63,3 : 18 verhält, und da nach Kohlrausch jun. ein Daniell eine electromotorische Kraft D gleich 11,71 $\frac{1}{2}$ Weber-Siemens hat, so gibt ein Daniell im Kreise, dessen Widerstand gleich einer Siemens'schen

1) Pogg. Ann. LXXXVII. p. 321—351. 1852.

2) Pogg. Ann. XCIX. p. 199. 1856.

Einheit S ist, 0,38176 mg Kupfer in der Secunde, welche Grösse wir mit γ bezeichnen wollen. Ist also die Kupfermenge g mg durch einen Strom, der t Secunden dauerte, abgeschieden, so ist:

$$Jt = \frac{g \cdot D}{\gamma \cdot S},$$

wo D die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements bezeichnet.

Also nach Gleichung (3a):

$$\frac{\gamma U t \cdot S}{g D} = \frac{\sigma}{4\pi k^2} (\varphi_i - \varphi_a).$$

Hr. G. Wiedemann hat σ angegeben in Einheiten, die dem Widerstande des Platin entsprechen, d. h. gleich dem Widerstande von einem Platinwürfel von 1 mm Seite sind. Der Widerstand eines solchen Cubus voll Quecksilber ist 0,001 Siemens; das Leitungsvermögen des Platin verhält sich nach Matthiessen zu dem des Quecksilbers wie 10,53 : 1,63 = 6,46 : 1. Also ist der Widerstand des Platinwürfels gleich $\frac{1}{m} \cdot S$, wenn wir $m = \frac{6460}{\text{mm}}$ setzen. An Stelle der Grösse b ist dann, wenn b' die Wiedemann'sche Zahl bedeuten soll, zu setzen:

$$b = b' \cdot \frac{S}{m}.$$

Die Grösse k_0^2 für Wasser von 15° ist nach Poiseuille gleich $1,555 \frac{\text{mg}}{\text{mm-sec}}$.¹⁾ Hr. Wiedemann hat das Verhältniss der Ausflusszeit τ der Lösung zu der eines gleichen Volumens Wasser angegeben. Dann ist $k^2 = k_0^2 \cdot \tau$. Also unsere Gleichung wird nach diesen Substitutionen:

$$\frac{\varphi_i - \varphi_a}{D} = \frac{4\pi k_0^2 \cdot \gamma \cdot m}{D^2} \cdot \frac{U t}{g} \cdot \frac{\tau}{\sigma}.$$

Die linke Seite der Gleichung gibt den Werth der gesuchten Potentialdifferenz, ausgedrückt in Theilen der in

1) Dieselbe würde nach der Bezeichnungsweise meiner mit Hrn. v. Piotrowski ausgeführten Arbeit in den Wien. Sitzungsber. XL. 1860 mit $k^2 h$ zu bezeichnen sein, wo h die Dichtigkeit der Flüssigkeit bezeichnet.

einem Daniell'schen Elemente auftretenden. Rechts ist die Grösse D^2 nach electrostatischem Maasse zu messen, wo ihr Werth ist:

$$D = 0,374 \frac{\sqrt{\text{mm} \cdot \text{mg}}}{\text{sec}}.$$

Die Grösse U_t ist bei uns ein Volumen, was in Cubikmillimetern zu geben ist.

Die von Hrn. G. Wiedemann angegebenen Data machen es möglich, die Werthe des electrischen Moments, soweit es in die Flüssigkeit fällt, für folgende vier Flüssigkeiten zu berechnen.

In 1000 cem Lösung sind enthalten		Volumen der übergeführten Flüssigkeit	Menge des ab-geschiedenen Kations in	Verhältniss der Ausflusszeit zu der eines gleichen Volumens Wasser	Widerstand der Lösung σ' der des Platin gleich 0,001, gesetzt	$\varphi_i - \varphi_a$ in Daniells
von	mg	cmm	mg			
Schwefelsäure.						
SO_3	76,56	2800	3770	1,166	179,0	1,667
	47,36	1510	1174	1,095	289,3	1,677
Kupfervitriol.						
CuSO_4 + 5 H_2O	149,38	13090	1181	1,417	2247	2,408
	97,544	12210	904	1,238	3076	1,873
	89,125	15930	923	1,213	3258	2,214
Kupfernitrat.						
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	82,258	3010	1453	1,138	1434	0,5665
	71,852	4360	1903	1,118	1559	0,5661
	64,037	6100	1977	1,103	1695	0,6917
	42,010	2540	550	1,061	2409	0,7009
Silbernitrat.						
Ag NO_3	79,74	5730	2239	1,014	1876	1,626
	79,46	7600	2765	1,014	1878	1,744
	29,867	12955	1842	1,008	4656	2,533

Die ersten drei Zahlencolumnen sind aus Hrn. Wiedemann's Versuchen in Pogg. Ann. XCIX. p. 199 bis 205 entnommen, die vierte aus den Angaben ebenda p. 222 bis 224, die fünfte aus denen ebenda p. 227 bis 228, die letzten beiden durch Interpolation gewonnen, welche in Bezug auf die Widerstände leichter auszuführen ist an deren reciproken Werthen, d. h. den Leitungsvermögen, die dem Salzgehalte nahezu proportional sind. Die letzte Columne gibt die von mir berechneten Werthe der Potentialdifferenz zwischen Innerm und Grenze der Flüssigkeit für die Poren von Thonscheidewänden. Sie liegen bei jedem einzelnen Electrolyten einander sehr nahe, haben Werthe, die die electromotorische Kraft von $2\frac{1}{2}$ Daniell nicht übertreffen, und steigen im allgemeinen für verdünntere Lösungen. Nur beim Kupfervitriole scheint ein Steigen auch für concentrirtere Lösungen einzutreten.

§ 2. Drucksteigerung durch electricische Diffusion.

Den zweiten Theil der Stromgeschwindigkeit, welchen wir oben mit u_0 bezeichnet haben, und der durch den hydrostatischen Druck unterhalten wird, wollen wir zunächst unter der Voraussetzung eines kreisförmigen Querschnitts der Röhre bestimmen.

Die Gleichungen:

$$(2) \quad \frac{P}{L} = k^2 \left(\frac{\partial u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial u_0}{\partial z^2} \right), \quad u_0 = l \cdot \frac{\partial u_0}{\partial N} \quad (3)$$

ergeben unter diesen Umständen den leicht zu verificirenden Werth:

$$(4) \quad u_0 = \frac{P}{4k^2 L} (r^2 - R^2) - \frac{lPR}{2Lk^2},$$

wo R den Radius der Röhre bezeichnet, und:

$$r^2 = y^2 + z^2.$$

Das durch jeden Querschnitt fließende Flüssigkeitsvolumen U_0 ist demnach:

$$(4a) \quad U_0 = 2\pi \int_0^R u_0 \cdot r \, dr = -\frac{\pi PR^4}{8k^2 L} - \frac{\pi PR^3 l}{2k^2 L}.$$

Ist durch Einfluss des Stromes der Druck so gesteigert, dass der Wasserstand constant ist, so muss sein:

$$U_0 + U_1 = 0$$

oder:

$$(4b) \quad 0 = -\frac{\pi P}{8 L k^2} \{ R^4 + 4 R^2 l \} + \frac{R^2 A}{4 k^2 L} \left\{ \varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right\}.$$

Wenn $l = 0$, folgt daraus:

$$(4c) \quad \frac{\pi}{2} P R^2 = A (\varphi_i - \varphi_a).$$

Dass der Flüssigkeitsdruck P , bis zu welchem die Flüssigkeit durch den electricischen Strom hinaufgetrieben werden kann, bei gleichbleibendem Röhrensysteme, und wie wir hinzufügen müssen, bei gleichbleibender Spannung zwischen Flüssigkeit und Wand, der electromotorischen Kraft proportional ist, die zwischen beiden Seiten der Scheidewand wirkt, hat Hr. G. Wiedemann schon in seiner ersten Arbeit für Thonscheidewände erwiesen. Hr. Quincke¹⁾ hat dasselbe in capillaren Glasröhren für destillirtes Wasser gezeigt, durch welches er den Strom von 40 bis 81 Grove'schen Elementen leitete. Seine Versuche mit cylindrischen Röhren von verschiedenem Durchmesser haben ihn zu dem Ergebnisse geführt, dass die Steighöhe sei:

$$(4d) \quad \frac{\Delta h \cdot \sin \varphi}{22,9} = \frac{P}{\varepsilon g} = \frac{n b}{R^2},$$

worin b für destillirtes Wasser gleich 0,000 061 mm ist, n die Anzahl der Grove'schen Elemente bezeichnet und R den Radius der Röhre in Millimetern. Δh ist die Verschiebung der Wassersäule in Scalentheilen, von denen 22,9 auf ein Millimeter gehen, und φ der Neigungswinkel der Röhre gegen die Horizontale. P ist die bisher von uns gebrauchte Bezeichnung für den hydrostatischen Druck

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 541 ff. 1861. Auf p. 543 Zeile 7 ist ein Druckfehler, der in verschiedene Lehr- und Handbücher übergegangen ist. Es muss nämlich heißen, dass „die Steighöhe nahe umgekehrt proportional dem Quadrate des Röhrenradius ist“, wie Hrn. Quincke's experimentelle Beweisführung und mathematische Formel deutlich zeigen.

in absolutem Maasse, ϵ die Dichtigkeit der Flüssigkeit, g die Intensität der Schwere. Dieses Resultat stimmt mit unserer, unter der Voraussetzung $l = 0$ entwickelten Gleichung (4c), wobei sich ergibt:

$$\varphi_i - \varphi_a = \frac{\pi \epsilon g b}{2G},$$

wo G die Grösse der electromotorischen Kraft eines Grove'schen Elements in absolutem electrostatischem Maasse bedeutet. Setzen wir die electromotorische Kraft von einem Daniellschen Elemente gleich $0,374 \frac{1}{\text{Sec.}} \sqrt{\text{mm. mg}}$ und die eines Grove'schen gleich $0,6387$ derselben Einheit, so ergibt sich für destillirtes Wasser an Glas:

$$\varphi_i - \varphi_a = 3,9346 \text{ Daniell.}$$

Der Werth ist höher als die für Salzlösungen an Thonscheidewänden gefundenen Werthe. Aber auch jene Werthe wiesen schon auf einen höhern Werth des reinen Wassers hin.

Dagegen würden die Versuche ein anderes Resultat haben ergeben müssen, wenn die Gleitungsconstante l von Null verschieden gewesen wäre. Unter übrigens gleichen Bedingungen hätte dann der hervorgebrachte Druck P der Grösse $(R^2 + 4l.R)$ umgekehrt proportional sein müssen. Uebrigens würde unter diesen Umständen auch nicht die Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$, sondern das sehr viel grössere Quantum $\frac{\partial \varphi}{\partial N}$, welches der Dichtigkeit der Belegung proportional ist, den Erfolg bestimmt haben.

Hr. Quincke hat auch Versuche mit Röhren angestellt, deren Querschnitt durch eingelegte cylindrische Glasfäden ringförmig gemacht war. Der mittlere Durchmesser dieser Fäden war theils aus dem Gewichte und der Länge derselben berechnet, theils direct mit einem Schraubenmikrometer unter dem Mikroskope gemessen. „Die nach beiden Methoden gefundenen Werthe der Durchmesser stimmten genügend überein.“ (l. c. p. 529). Da die Röhren dabei horizontal lagen, so ist anzunehmen, dass der Glas-

faden im tiefsten Theile der Röhre der Wand angelegen hat. Die Berechnung der unter einem bestimmten Drucke hindurchströmenden Wassermenge kann nach dem von G. Kirchhoff für die Bestimmung der Vertheilung der Electricität auf zwei benachbarten Kugeln angewendeten Verfahren¹⁾, nämlich mit Hülfe der an den beiden Kugeln oder Kreisen hin und her geworfenen electrischen Spiegelbilder durchgeführt werden.

Wenn r der Halbmesser der Röhre ist, deren Axe mit der z -Axe zusammenfällt, und ρ der Halbmesser des cylindrischen Stabes, der der Wand der Röhre anliegt, also $r - \rho$ der Abstand zwischen der Axe der Röhre und der Axe des Stabes, so ist die Aufgabe eine Lösung der Differentialgleichung:

$$(5) \quad 4B = \frac{P}{Lk^2} = \frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2}$$

zu finden, für welche an der Oberfläche der Röhre:

$$(5a) \quad x^2 + y^2 = r^2,$$

wie an der Oberfläche des Stabes:

$$(5b) \quad (x - r + \rho)^2 + y^2 = \rho^2$$

der Werth eintritt:

$$u = 0.$$

Eine solche Lösung ist:

$$(6) \quad u = B(x^2 + y^2 - r^2) + 2Br\rho \cdot V.$$

Die Grösse V bedeutet hierin den reellen Theil einer transcendentalen Function, welche letztere man auf die von Gauss in seiner Abhandlung über die hypergeometrischen Reihen behandelte Function:

$$(6a) \quad \Psi_\sigma = \lim_{k \rightarrow \infty} \left\{ \sigma \log k - \frac{1}{\sigma+1} - \frac{1}{\sigma+2} \cdots - \frac{1}{\sigma+k} \right\}$$

zurückführen kann. Es ist nämlich V gleich dem reellen Theile der Differenz:

$$(6a) \quad -\Psi_{\sigma_1} + \Psi_{\sigma_2}, \quad \text{wo:}$$

$$\sigma_1 = \frac{\rho(x+yi)}{(x+yi-r)(r-\rho)}, \quad \sigma_2 = -\frac{r\rho}{(x+yi-r)(r-\rho)}.$$

1) Crelle's Journal für r. u. a. Mathematik LIX. p. 89-110.

Bei der Bildung des Integrals:

$$U_0 = \int u_0 dx dy,$$

welches über den Zwischenraum beider Kreise zu erstrecken ist und die gesammte Strömungsmenge gibt, kann man die Quadraturen über die Transcendente V vermeiden, wenn man schreibt:

$$\int V. dx. dy = \frac{1}{4B} \int V. \left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} \right) dx dy$$

und die im Green'schen Satze für die Potentialfunctionen gebrauchten partiellen Integrationen ausführt, um das Integral über die Fläche in Integrale über die Umfangslinien zu verwandeln. Diese sind in diesem Falle leicht zu finden, wenn man ausserhalb des grossen Kreises:

$$u_0 = 0$$

setzt und im Innern des kleinen:

$$u_0 = -2B(r - \varrho)(x - r).$$

Es wird dann der Werth von u_0 überall continuirlich, an den beiden Kreisen der Sprung seines Differentialquotienten gleich einer Constanten, und auszuschliessen sind von der Fläche des innern Kreises schliesslich durch unendlich kleine umschliessende Kreise diejenigen Stellen, in denen die Grösse σ_1 gleich einer negativen ganzen Zahl wird, weil dort die entsprechende Function Ψ unendlich wird. Das Resultat ist:

$$(7) \quad U_0 = -\frac{\pi}{2} B (r^4 - \varrho^4) + 2\pi B r^2 \varrho^2 \Psi',$$

wo die Function:

$$\Psi' = \frac{\partial \Psi}{\partial \sigma}$$

für den Werth genommen ist:

$$\sigma = \frac{\varrho}{r - \varrho}.$$

Also:

$$(7a) \quad \Psi' = \sum_{n=0}^{n=\infty} \left\{ \frac{1}{\left(\frac{\varrho}{r - \varrho} + n + 1 \right)^2} \right\}.$$

Wenn man diese Summe berechnet hat bis zu einem Gliede, dessen Nenner grösser als 4,5 ist, kann man bei Rechnung mit fünfstelligen Logarithmen den Rest der Reihe durch die für grosse, positive Werthe von σ gültige Formel finden:

$$(7b) \quad \Psi'_\sigma = \frac{1}{\sigma + \frac{1}{2}} - \frac{1}{12} \frac{1}{(\sigma + \frac{1}{2})^3} + \frac{7}{240} \frac{1}{(\sigma + \frac{1}{2})^5} \text{ etc.},$$

die aus der von Gauss für Ψ_σ gegebenen Formel (Gleichung (66) der Abhandlung über die hypergeometrische Reihe) herzuleiten ist.

Für sehr kleine Werthe von $r - \varrho$ geht die Gleichung über in:

$$(7c) \quad U_0 = -\frac{5\pi}{6} B (r - \varrho)^3 (r + \varrho).$$

Der Werth von U_1 wird nach Gl. (3b) in diesem Falle:

$$U_1 = \frac{A (r^2 - \varrho^2)}{4 L k^2},$$

und die Gleichung $U_0 + U_1 = 0$ ergibt also für sehr kleine Werthe von $r - \varrho$:

$$(7d) \quad -\frac{5\pi}{6} B (r - \varrho)^2 = \frac{A}{4 L k^2}$$

oder:

$$P = \frac{6 A}{5 \pi (r - \varrho)^2}.$$

Im Falle der Glasstab central läge, wäre zu setzen:

$$(8) \quad u_0 = B(x^2 + y^2 - r^2) - B \frac{r^2 - \varrho^2}{\log r - \log \varrho} \cdot \log \left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r} \right),$$

und es ergibt sich:

$$(8a) \quad U_0 = -\frac{\pi}{2} B (r^4 - \varrho^4) + \frac{\pi}{2} B \frac{(r^2 - \varrho^2)^2}{\log r - \log \varrho}.$$

Für sehr kleine Werthe von $\frac{r - \varrho}{r}$ wird dies:

$$(8b) \quad U_0 = -\frac{2\pi B}{6} (r - \varrho)^3 (r + \varrho).$$

Dies ist also nur 0,4 von dem Werthe, den U_0 erhält, wenn der Glasfaden an der Seite der Röhre liegt. Dem entsprechend wird bei electrischer Fortführung der Flüssigkeit

sigkeit die Druckhöhe bei centraler Lage des Stäbchens 2,5 mal höher als bei wandständiger Lage.

Da nun kleine Biegungen des Fadens bewirken können, dass er theilweise central, theilweise wandständig liegt, ferner die kleine Differenz $r - \rho$ bei sehr kleinen Unregelmässigkeiten in den Durchmessern der Röhre und des Fadens merklich variiren konnte, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn die Rechnung mit Hrn. Quincke's Messungen nicht gerade genau zusammenstimmt. Ich habe die Werthe der Neigung Δh_1 bei eingelegtem Glasfaden aus denen bei leerer Röhre Δh_0 , welche Hr. Quincke in Theilen der gebrauchten Scala angibt¹⁾, berechnet.

$2r$ mm	2ρ mm	Δh_0	Δh_1	
			beob.	ber.
0,799	0,341	15	23,75	30,06
0,897	0,341	5,850	9,957	10,25
0,897	0,651	5,490	57,37	44,66
0,897	0,727	5,520	70,41	92,80

Wenn auch die Uebereinstimmung der einzelnen gemessenen und beobachteten Werthe aus den angegebenen Gründen ziemlich mangelhaft ist, so zeigen beide doch im ganzen eine Uebereinstimmung im Gange der Function. Bei der am wenigsten verengerten Röhre (Zeile 2 der Tabelle) ist die Uebereinstimmung gut, bei den anderen die Abweichung bald positiv, bald negativ.

§ 3. Fortführung des Wassers durch Entladungen von Leydener Flaschen.

Bei diesen Versuchen hat Hr. Quincke enge Röhren gebraucht, an denen zwei oder mehr Stellen aufgeblasen waren, um Platindrähte aufzunehmen, die den Strom zu-leiteten. Die Stromkraft war alsdann nur in einem Theile der Länge des ganzen Rohrs wirksam, aber die

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 544. Tabelle. 1861. In der letzten Columne dieser Tabelle sub Nr. 5 und 7 ist vor den beiden mit 2 anfangenden Zahlen je eine Null zu streichen, was übrigens die vorliegende Rechnung nicht berührt.

Flüssigkeit musste sich im ganzen Rohre gegen die Reibung vorwärts bewegen. Da bei den hier vorkommenden Verhältnissen die durch Unterschiede des hydrostatischen Drucks hervorgerufene Geschwindigkeit u , diesen Druckunterschieden proportional ist, so können wir der Abkürzung wegen die Gleichung, aus der sich die den Querschnitt in der Zeiteinheit passirende Flüssigkeitsmenge $U_{1,2}$ bestimmt, schreiben:

$$(9) \quad W_{1,2} U_{1,2} = (P_1 - P_2),$$

wo P_1 und P_2 die Drücke am Anfange und Ende der Röhre sind, und für cylindrische Röhren von kreisförmigem Querschnitte und dem Radius R :

$$(9a) \quad W_{1,2} = \frac{\pi R^4}{8k^2 L}$$

den hydrostatischen Reibungswiderstand der Röhre darstellt.

Nun sei mit dem Index 1 bezeichnet der Anfang des Capillarrohrs, welcher in ein grösseres Wassergefäss hineinragt, mit 2 und 3 dagegen die Stellen der beiden Platindrähte, durch die der Strom geht, endlich mit 4 das Ende der Flüssigkeitssäule, so findet eine electricische Fortführung nur zwischen 2 und 3 statt, und die Menge derselben ist, wie oben gezeigt, wenn wir $\varphi_1 - \varphi_4 = \varphi$ setzen:

$$U = \frac{J\sigma}{4\pi k^2} \varphi.$$

Die Flüssigkeitsmenge, welche durch den Querschnitt des Rohrs geht, muss aber überall dieselbe sein, also:

$$(9b) \quad U_{1,2} = U_{2,3} + \frac{J\sigma}{4\pi k^2} \varphi = U_{3,4}.$$

Andererseits können wir die U durch die Druckunterschiede ausdrücken:

$$(9c) \quad \frac{P_1 - P_2}{W_{1,2}} = \frac{P_2 - P_3}{W_{2,3}} + \frac{J\sigma}{4\pi k^2} \varphi = \frac{P_3 - P_4}{W_{3,4}}.$$

Der Anfangs- und Enddruck sind einander gleich gesetzt, $P_1 = P_4$. Aus den beiden Gleichungen bestimmen sich die beiden Unbekannten P_2 und P_3 :

$$(9d) \frac{P_1 - P_2}{W_{12}} = \frac{P_3 - P_1}{W_{3,4}} = \frac{W_{2,3}}{W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4}} \cdot \frac{J \sigma q}{4\pi k^2} = U_{1,2} = U_{3,4}.$$

Daraus folgt:

$$U_{2,3} = - \frac{W_{1,2} + W_{3,4}}{W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4}} \cdot \frac{J \sigma q}{4\pi k^2}.$$

Im Innern des Rohres (2,3) geht also der Strom dem der Oberflächenschicht und dem in den Endtheilen des Rohrs herrschenden entgegen. Dies ist ebenfalls von Hrn. Quincke bei der Beobachtung der Bewegungen von kleinen, in der Flüssigkeit enthaltenen festen Theilchen beobachtet worden.¹⁾

Wenn man nach der Zeit integrirt, so ist:

$$\int J dt = E,$$

d. h. gleich der Electricitätsmenge, welche hindurchgegangen ist:

$$(10) \quad \int U_{3,4} \cdot dt = \frac{W_{2,3}}{W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4}} \cdot \frac{E \sigma q}{4\pi k^2}.$$

Also die Verschiebung der Flüssigkeit im Steigrohre, wie Quincke das Rohr 3 bis 4 nennt, ist proportional der entladenen Electricitätsmenge, unabhängig von deren electromotorischer Kraft, wächst (proportional) mit dem specifischen Widerstande der Flüssigkeit, ganz wie es der genannte Beobachter gefunden. Befinden sich drei Platin-drähte im Rohre, und bezeichnen wir den mittelsten mit dem Index 5 und die entsprechenden Verschiebungen im Steigrohre für gleiche electricische Entladungen mit $H_{2,5}$, $H_{5,3}$ und $H_{2,3}$, jenachdem die Drähte 2 und 5, oder 5 und 3, oder 2 und 3 Electroden waren, so ergibt unsere Gleichung:

$$H_{2,5} + H_{5,3} = H_{2,3},$$

was ebenfalls von Hrn. Quincke durch Beobachtungen gefunden ist.

Ist $W_{2,5}$ wegen grösserer Weite des Rohrs kleiner als $W_{5,3}$, so sollten die Fortführungen den vierten Potenzen der Radien umgekehrt proportional sein. Die Versuche

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 568 ff. 1861.

(l. c. p. 528) ergeben ein etwas grösseres Verhältniss, als den angegebenen Radien der Röhren entspricht, für die Fortführung im engern Rohre (nämlich 15 bis 16 statt 6,9). Der Grund liegt möglicherweise in der Ungleichartigkeit der innern Oberfläche, Ellipticität des Querschnitts oder in einem gleich zu erwähnenden Umstande.

Durch eingelegte Glasfäden nehmen die hydraulischen Widerstände W erheblich zu. Legt man einen solchen in $W_{3,4}$ ein, so nimmt die Fortführung erheblich ab, legt man ihn in $W_{2,3}$ ein, so nimmt sie erheblich zu, wie unsere Formel in Uebereinstimmung mit den Versuchen ergibt.

Diese Betrachtungen gelten übrigens nur für diejenigen Fälle, in denen die Entladung der Leydener Batterie durch die eingeschaltete Säule von destillirtem Wasser hinreichend verzögert war, um eine der stationären Bewegung in der Röhre nahe kommende Art des Fliessens zu erzeugen. Bei sehr kräftigen Entladungen mit Funkenstrecken zeigten sich die gefundenen Gesetze nicht mehr gültig; die Verschiebung wurde dann kleiner, als sie hätte sein sollen.

Die von Hrn. G. Quincke nachgewiesene Verschiebung im Wasser suspendirter fester Theilchen durch starke electriche Ströme erklärt sich, wie leicht zu sehen, aus denselben Annahmen.

Nach der Hypothese, von der wir ausgegangen sind, würde ein in der Flüssigkeit liegendes Theilchen sich gegen diese electricch laden, der Regel nach negativ, sodass der negative Theil der entstehenden Doppelschicht in den festen Theilchen, der positive in der Flüssigkeit läge. Uebrigens ist die algebraische Summe beider electriccher Quanta gleich Null, und der Schwerpunkt des ganzen Systems, festes Körperchen und electricch geladene Flüssigkeitsschicht zusammengenommen, kann also durch electricche Anziehungskräfte, die von dem Potentialgefälle in der durchströmten Flüssigkeit herrühren, nicht fortbewegt werden. Wohl aber würden diese Anziehungskräfte eine relative Verschiebung der positiven Wasser-

schick
ander
dem
in en
sigke
Gleich
Vers
nisch
gestö
herzu
electr
neue
Wass
dass
Gesc
keit
der
elect
des
wird
des
Flüs
nim
hält
tion

§ 4

von
selb
N g
für
ds.
der

A

schicht und des negativ geladenen Körperchens gegeneinander hervorzubringen streben, wobei die Wasserschicht dem Strome positiver Electricität folgt, das Körperchen in entgegengesetzter Richtung ausweicht. Wäre die Flüssigkeit vollkommen isolirend, so würde die neue Lage als Gleichgewichtslage bestehen bleiben. Da aber durch die Verschiebung der Schichten das Gleichgewicht der galvanischen Spannung zwischen festem Körper und Flüssigkeit gestört ist, und dieses sich durch Leitung immer wieder herzustellen sucht, so wird immer wieder der erste Zustand electricischer Vertheilung hergestellt, und werden immer neue Verschiebungen des Körperchens gegen die umgebende Wasserschicht veranlasst werden müssen. Auch ist klar, dass bei der geringen Grösse der hierbei vorkommenden Geschwindigkeiten der Wasserströmung die Geschwindigkeit des Theilchens relativ zur umgebenden Wassermasse der Grösse der wirkenden Kraft, d. h. der Dichtigkeit des electricischen Stromes, oder bei gleichbleibendem Querschnitte des Rohres der Intensität des Stromes proportional sein wird.¹⁾ Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass im Innern des Rohrs, wie oben gezeigt wurde, ein Rückstrom der Flüssigkeit stattfindet, der die suspendirten Theilchen mitnimmt und ebenfalls unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen der Intensität des galvanischen Stromes proportional ist.

§ 4. Electricität von der strömenden Flüssigkeit fortgetrieben.

Ist ϵ die electricische Dichtigkeit in der Entfernung N von der Gefässwand, der Werth von u an der letztern selbst gleich Null, so wird der letztere in der Entfernung N gleich $\frac{\partial u}{\partial N} \cdot N$ gesetzt werden können, und es ergibt sich für die Menge Electricität, die durch das Flächenelement $ds \cdot dN$ des Querschnitts der Röhre in der Zeiteinheit von der Flüssigkeit mitgeführt wird, die Grösse:

1) Quincke, Pogg. Ann. CXIII. p. 580. 1861.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VII.

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial u}{\partial N} \cdot N \cdot ds \cdot dN.$$

Wenn wir zunächst nach N integrieren, so ist:

$$\int \varepsilon \cdot N \cdot dN = -\frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \frac{\partial^2 \varphi}{\partial N^2} \cdot N \cdot dN = \frac{1}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a);$$

dieselbe Grösse, welche das Moment der Doppelschicht darstellen würde, wenn die entgegengesetzte Electricität des Gefässes ganz in der Grenzfläche vereinigt wäre. Also ergibt sich die durch den gesammten Querschnitt des Rohres von der Flüssigkeit mitgeführte Electricität für die Zeiteinheit:

$$(11) \quad E_0 = \frac{1}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a) \int \frac{\partial u}{\partial N} ds.$$

Nach dem Green'schen Satze ist:

$$\int \frac{\partial u}{\partial N} ds = - \iint \Delta u \, dy \, dz = - \frac{P \cdot Q}{k^2 L},$$

wenn wir wie oben mit P den Druckunterschied zwischen beiden Enden des Rohres, mit L dessen Länge, mit Q den Querschnitt und mit k^2 die Reibungsconstante der Flüssigkeit bezeichnen, und wenn ausserdem die in § 1 ausgesprochenen Bedingungen für u erfüllt sind. Alsdann wird:

$$(11a) \quad E_0 = - \frac{P \cdot Q}{4\pi k^2 L} (\varphi_i - \varphi_a).$$

Wirkt ausserdem noch eine electromotorische Kraft A zwischen den Enden der Röhre, so ist die von dem electrischen Strom durch jeden Querschnitt Q geführte Electricitätsmenge für die Zeiteinheit:

$$E_1 = \frac{AQ}{\sigma \cdot L}.$$

Ist keine andere Leitung, als die durch das Rohr vorhanden, so wird der Zustand stationär, wenn:

$$(11b) \quad \begin{aligned} E_0 + E_1 &= 0, \\ \frac{A}{\sigma} &= \frac{P}{4\pi k^2} (\varphi_i - \varphi_a). \end{aligned}$$

Dieser Werth von A ist ganz unabhängig von der Länge, der Grösse und Form des Querschnitts des Rohres.

Bei einem Systeme von Canälen, wie sie sich in den Thonscheidewänden finden, wird A also unabhängig von der Dicke, Oberfläche und Porosität der Platten sein müssen, dagegen proportional dem specifischen Leitungswiderstande der Flüssigkeit, wenn deren chemische Natur dabei keine erheblichen Veränderungen erleidet. Das stimmt mit Hrn. Quincke's Erfahrungen überein. Doch ist hierbei vorausgesetzt, dass die Gefäßwand im Vergleiche zu der strömenden Flüssigkeit (meist destillirtem Wasser) als Isolator der Electricität angesehen werden könne. Bei Platindiaphragmen oder solchen von Kohle, wasserdurchtränkten thierischen Membranen oder Seide trifft dies nicht zu. Leider kommen unter den von dem genannten Beobachter gebrauchten Flüssigkeiten keine vor, deren absoluter Widerstand mit Sicherheit zu bestimmen ist. Selbst in den mit Kochsalzlösungen angestellten Versuchen¹⁾ sind die benutzten Lösungen so verdünnt, dass die Proportionalität des Leitungsvermögens mit dem Salzgehalte einigermassen zweifelhaft ist. Bei den etwas besser leitenden Lösungen verhinderte die Polarisation der Platin-electroden genaue Messungen der Stromstärke und selbst der electromotorischen Kraft.

Nach F. Kohlrausch²⁾ ist das Leitungsvermögen der Kochsalzlösung von 5% bei 10^0 gleich $523,8 \cdot 10^{-9}$, wenn das des Quecksilbers = 1 gesetzt wird. Die Reibungsconstante lässt sich auf die des Wassers reduciren, da Hr. Quincke die Flüssigkeitsmengen angab, welche der Druck hindurchtrieb. Der Werth der Siemens'schen Widerstandseinheit in electrischem Maasse ist gleich $10^{-12} \frac{\text{sec}}{\text{cm}}$ gesetzt. Zu der Angabe des Werthes bei der halbprocentigen Kochsalzlösung bemerkt Hr. Quincke, dass schon bei dieser die Electroden so ungleichartig wurden, dass es nicht möglich war, Lösungen von grösserer Concentration anzuwenden. Die Rechnung ergibt:

1) Pogg. Ann. CX. p. 59. 1860.

2) Göttinger Nachrichten. 5. Aug. 1874.

Procente Kochsalz in der Lösung	$\varphi_i - \varphi_0$ in Daniell's
$\frac{1}{2}\%$	14,56
$\frac{1}{20}$	2,743
$\frac{1}{100}$	1,977
0	1,416 bis 0,1416

Im letztern Falle habe ich das Leitungsvermögen des destillirten Wassers, da es nicht mit besonderer Vorsicht neu destillirt war, zwischen $30 \cdot 10^{-10}$ und $3 \cdot 10^{-10}$ (Quecksilber = 1) gesetzt, den Angaben von F. Kohlrausch¹⁾ entsprechend.

Wenn wir den ersten, wahrscheinlich durch Polarisation der Electroden veränderten Werth ausser Betracht lassen, kommen wir auch hier wieder auf so kleine electromotorische Kräfte zwischen Wand und Flüssigkeit, wie wir sie bei früheren Versuchen gefunden haben.

§ 5. Abweichungen in weiteren Röhren.

Für die Versuche, bei denen man Wasser nicht durch Thonplatten, sondern durch Glasröhren strömen liess und die dadurch entstandene Potentialdifferenz mass, ist zu wiederholen, dass die oben gegebene Theorie voraussetzt, durch die ganze Röhre sei die Wirkung der Reibung vollständig entwickelt, und jeder einzelne, der Axe der Röhre parallele Wasserfaden bewege sich so, wie er in einer unendlich langen Röhre sich zu bewegen fortfahren würde. Diese Voraussetzung trifft aber im Anfange einer Röhre, wo das Wasser aus einem weitem Gefässe in dieselbe eintritt, nicht zu. Es kommt heran, ohne merkliche Rotationsbewegung zu haben. Im Innern der Röhre aber nimmt es solche unter dem Einflusse der Reibung an. Die Rotationen der Volumenelemente, deren Wirbellinien concentrische, die Röhrenaxe umgebende Kreise sind, und deren Werthe, da $v = w = 0$ ist, sich auf $\frac{\partial u}{\partial y}$ und $-\frac{\partial u}{\partial z}$ reduciren, sind in der Tiefe der Röhre nicht mehr Null.

1) Sitzungsber. der Münchner Akad. 5. Nov. 1875.

Es wird also auch eine gewisse Zeit vergehen, ehe das eingetretene Wasser in den stationär bleibenden Zustand der Rotation seiner Wirbelfäden gekommen ist, und während dieser Zeit wird es mehr oder weniger tief in die Röhre eingedrungen sein. Wie lange es dauert, können wir an einem etwas veränderten einfachen Beispiele berechnen.

Wir wollen annehmen, das Wasser sei in einer unendlich langen Röhre in solcher Bewegung, dass u nur Function von y und z , p unabhängig von t , dagegen:

$$v = w = 0,$$

woraus auch folgt:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial z} = 0.$$

Die Bewegungsgleichung mit Berücksichtigung der Reibung wird alsdann:

$$(12) \quad -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} - k^2 \Delta u.$$

Da die linke Seite nicht von t , y und z , die rechte nicht von x abhängt, so müssen beide constant sein, und es lässt sich u in zwei Theile zerlegen:

$$(12a) \quad u = u_1 + u_2,$$

$$(12b) \quad -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial p}{\partial x} = -k^2 \Delta u_2, \quad 0 = \frac{\partial u_1}{\partial t} - k^2 \Delta u_1.$$

Längs der Wand gilt für beide die Grenzbedingung:

$$(12c) \quad \bar{u}_1 = \bar{u}_2 = 0.$$

Dann ist u_2 die schliesslich als stationär stehen bleibende Bewegung, welche dem Gesetze Poiseuille's entspricht.

Für u_1 haben wir dieselben Bestimmungsgleichungen, als wäre u_1 die Temperatur im Querschnitte eines Stabes, welche durch Wärmeleitung auf den Werth $u_1 = 0$, der dauernd am Umfange der Röhre herrscht, zurückgeführt wird. Es ergibt sich daraus leicht, dass u_1 bei wachsender Zeit gänzlich verschwinden wird, um so schneller, je enger die Röhre, und je grösser die Reibungsconstante k^2 .

Hat die Röhre kreisförmigen Querschnitt, so können wir u nach Bessel'schen Functionen entwickeln. Setzt man:

$$(13) \quad u = s \cdot e^{-nt},$$

so wird:

$$(13a) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = nu = k^2 \Delta u,$$

oder wenn s nur Function des Radius ρ ist:

$$(13b) \quad \frac{\partial^2 s}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial s}{\partial \rho} + \frac{n}{k^2} s = 0.$$

Das für $\rho = 0$ continuirlich bleibende Integral dieser Gleichung ist bekanntlich, wenn wir setzen:

$$\frac{n \rho^2}{k^2} = \sigma^2,$$

$$(13c) \quad s = A \left\{ 1 - \frac{\sigma^2}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma^4}{2 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 4} - \frac{\sigma^6}{2 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 6} \text{ etc.} \right\}.$$

Die Werthe von σ , für welche $s = 0$ wird, bestimmen dann die Werthe von n , wenn in der vorletzten Gleichung für ρ der Radius der Röhre gesetzt wird. Der erste Werth, wo $s = 0$, ist für:

$$\sigma = \frac{\rho}{k} \sqrt{n} = 2,4048.$$

Dieser gibt den kleinsten Werth von n , nämlich für $k^2 = 1,555$ (bei 15° C.):

$$n = \frac{1}{\rho^2} \cdot 8,9928 \frac{\text{mm}^2}{\text{sec}}.$$

Wenn also $2\rho = 1 \text{ mm}$, so ist:

$$e^{-nt} = 0,1,$$

wenn $t = 1,0242 \text{ sec.}$

Während also in einer Röhre von 1 mm Durchmesser dieser am langsamsten verschwindende Theil der Bewegung in etwa einer Secunde auf $\frac{1}{10}$ seiner Grösse reducirt ist, würden in einer Röhre von 2 mm Durchmesser vier Secunden nöthig sein, wobei die Flüssigkeit bei gleicher Geschwindigkeit auch viermal so weit in der Röhre vorwärts bewegt wäre. Gleicher Druckunterschied dagegen gibt in einer zweimal so weiten Röhre viermal so grosse stationäre Geschwindigkeit, also 16mal so grosse Vorwärts-

bewegung, ehe das gleiche Erlöschen des besprochenen Gliedes eintritt.

Der zweite Nullwerth der Bessel'schen Function ist:

$$\frac{\rho}{k} \sqrt{n} = 5,520.$$

Der daraus fliessende Werth von n ist 5,777mal grösser als der erste, sodass das zweite Glied der Bessel'schen Reihe auch in diesem Verhältnisse schneller schwinden würde.

Der Vorgang in Röhren, durch welche Wasser dauernd fliesst, ist natürlich von dem eben berechneten Vorgange dadurch verschieden, dass die schnell fliessenden mittleren Schichten allmählich neben solche äussere Schichten zu liegen kommen, die dem Einflusse der Reibung in der Röhre seit längerer Zeit unterworfen sind. Wenn auch die Aufgabe, eine solche Strömung zu bestimmen, nicht direct zu lösen ist, so hilft die Methode der mechanischen Aehnlichkeit doch zu bestimmten Schlüssen. In den hydrostatischen Gleichungen für reibende Flüssigkeiten, deren erste ist:

$$-\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} - k^2 \Delta u,$$

setze man: statt x, y, z beziehlich $mx, my, mz,$

„ t „ $nt,$

„ u, v, w „ qu, qv, qw

„ p „ $rp,$

wo m, n, q, r Constanten sind. Sind u, v, w, p Lösungen der Gleichungen, so werden es auch die substituirten Grössen sein, wenn:

$$\frac{r}{m} = \frac{q}{n} = \frac{q^2}{m} = \frac{q}{m^2} \quad \text{i. e.} \quad n = m^2, \quad q = \frac{1}{m}, \quad r = \frac{1}{m^2}.$$

Wenn wir also alle linearen Dimensionen der Röhre um das m -fache vergrössern, können wir dieselbe Art der Strömung nur erhalten, wenn wir die Geschwindigkeiten auf das $\frac{1}{m}$ -fache verkleinern und die Druckunterschiede auf

das $\frac{1}{m^2}$ fache. Nur mit Beachtung dieser Regeln können wir hoffen, die Geltung des Poiseuille'schen Gesetzes auch auf weitere Röhren übertragen zu sehen. Dass bei grösseren Geschwindigkeiten in weiteren Röhren thatsächlich Abweichungen eintreten, habe ich bei Gelegenheit der von Hrn. G. v. Piotrowski ausgeführten Versuche schon nachgewiesen¹⁾; das Gleiche lässt sich an einigen der hierher gehörigen Versuche ebenfalls zeigen.

Uebrigens kann der Erfolg bei schneller Strömung in weiten Röhren, je nach der Form des Einganges der Röhre sehr verschieden sein. Endet das Rohr scharfkantig, ohne trompetenförmige Erweiterung, so wird das Wasser, wie meine²⁾ und Hrn. G. Kirchhoff's³⁾ Untersuchungen gezeigt haben, als engerer bewegter Strahl eindringen können, der von relativ ruhender Flüssigkeit umgeben ist. Die anfänglich scharfe Trennungsfläche zwischen beiden wird erst allmählich durch Reibung in eine rotirende Schicht von endlicher Dicke verwischt werden. Unter diesen Umständen wird im Anfange des Rohres, beziehlich, wenn es kurz ist, im ganzen Rohre die Bewegung an der Wand und der für die electrischen Verhältnisse entscheidende Differentialquotient $\frac{\partial u}{\partial N}$ viel kleiner sein, als im stationären Zustande der Wirbelung. Andererseits ist es auch möglich, namentlich bei trichterförmigem Eingange des Rohres, dass sich die Grenzfläche des bewegten Strahles der Röhrenwand anlegt. Dann wird im Anfange des Rohres die Grösse $\frac{\partial u}{\partial N}$ viel grösser sein müssen, als in der Fortsetzung eines sehr langen Rohres. Wir dürfen also vollständige Bestätigung der obigen Formeln nur in so engen Röhren oder bei so mässigen Drucken erwarten, dass dabei auch das von

1) Wien. Sitzungsber. XL. p. 654—655. 1860.

2) Monatsber. d. Berl. Acad. p. 215. 1868.

3) Crelle's Journ. LXX. p. 289. (1869). Vorlesungen über math. Physik (1). 22. Vorlesung.

J. L. M. Poiseuille aufgestellte Gesetz für den Fluss des Wassers durch Capillarröhren genau zutrifft.

Messende Versuche über die Abhängigkeit der durch Wasserströmung in engen Glasröhren erzeugten Potentialdifferenz von den übrigen Bedingungen liegen vor von den Herren Haga¹⁾ und J. W. Clark²⁾. Beide haben den electrischen Theil der Messung mit dem Quadrant-electrometer ausgeführt. Der erstere arbeitete mit destillirtem Wasser und bestätigte die Proportionalität der Potentialdifferenz mit dem hydrostatischen Drucke; der zweite brauchte das Wasser der Heidelberger Wasserleitung und deren constanten Druck. Beide Arbeiten bestätigen die Unabhängigkeit der Potentialdifferenz von der Länge der Röhre. In Hrn. Haga's Versuchen versteckte sich die etwaige Abhängigkeit dieser Differenz von der Weite der Röhre unter den zufälligen Ungleichartigkeiten der innern Oberfläche des Rohres. Bei den Versuchen von Hrn. Clark, der die sorgfältigen Reinigungsmethoden des Rohres, welche Hr. Quincke angegeben hat, unter dessen Leitung anwendete, sind die Potentialdifferenzen, welche nach unserer Gleichung (11b) constant sein sollten, für ganz enge Röhren (VI, II, III, VII) von kreisförmigem und elliptischem Querschnitte von 0,2 bis 0,7 mm mittlerem innerem Durchmesser, ja selbst noch bei einer Röhre (Ia) von 1,045 mm in der That nicht sehr erheblich verschieden, trotzdem die durchfliessenden Flüssigkeitsmengen von 1,31 bis 198,6 und 489,96 ccm für die Minute variiren. Bei einer Röhre (XX) von 0,8 mm Durchmesser und bei denjenigen Röhren, die weiter als 1,4 mm sind, nehmen die Potentialdifferenzen sehr ab.

Berechnet man für die kreisförmigen Röhren das Product:

$$p = \frac{Q \cdot l}{d^4},$$

wo Q die in der Minute durchgeflossene Wassermenge, l die Länge, d der Durchmesser der Röhre ist, so sollte dies

1) Wied. Ann. II. p. 326—335. 1877.

2) Wied. Ann. II. p. 335—346. 1877.

nach Poiseuille's Gesetze constant sein. Die Werthe sind aber:

Nummer der Röhre	Durchmesser mm	Länge mm	Q cm ³	$p \cdot 10^{-4}$
II	0,2952	226,5	5,0	14913
VII	0,6918	112,3	198,6	9737
XX	0,7952	142,1	155,5	5526
Ia	1,045	203,9	489,96	8370
I	1,413	224,6	994,75	5605
X	7,67	335,0	24174,5	2337

Die Werthe von p lassen erkennen, dass Poiseuille's Gesetz höchstens bei der engsten Röhre noch zugetroffen sein kann. Für die elliptischen Röhren, in denen nach Poiseuille's Theorie zu setzen wäre:

$$p = \frac{Q \cdot l \cdot (a^2 + b^2)}{2 \cdot a^3 \cdot b^3},$$

stimmen die Werthe gar nicht, wohl weil der Querschnitt der engen Thermometerröhren nicht regelmässig elliptisch ist.

Die engsten vier Röhren hat Hr. Clark halbirt und fand in ihnen dann nahehin, doch nicht ganz dieselbe Grösse der Potentialdifferenz, welche nach Gleichung (11b) unverändert bleiben sollte. Aber es war auch nur bei den beiden engsten die ausfliessende Wassermenge genau verdoppelt, wie es Poiseuille's Gesetz fordert.

Bei den Versuchen von Hrn. Haga sind die Bedingungen einigermassen günstiger für die Einhaltung des genannten Gesetzes. Die Durchmesser der Röhren liegen zwischen 0,3 und 0,7 mm. Die Röhren sind länger und bei geringerem Drucke gebraucht worden (86 bis 250 mm bei Haga statt 1285 mm bei Clark), sodass auch die weiteren Röhren wohl weniger Abweichung gezeigt haben werden, als in den Versuchen des letztgenannten Beobachters. Die Einflusslosigkeit der Länge und die Proportionalität der electromotorischen Kraft traten sehr gut

herau
meng

Hag
destil
sorgf
wir
als r
Was
gröss
spräc
desti
word
Mag
Qui

die
den
wie
entw
nach
mit
viel
Ges
Let
Ges
Qua
abh
offe
Str

met
Säu
wo
noc

heraus, aber eine weitere Controle durch die Ausflussmengen liegt nicht vor.

Die Grösse der electromotorischen Kraft fand Hr. Haga bei 100 mm Quecksilberdruck für käufliches destillirtes Wasser zwischen 0,5 und 0,9 Daniell, für sorgfältiges frisch destillirtes bis zu 4,5 Daniell. Wenn wir hierauf die obige Formel anwenden, bekommen wir als niedrigsten Werth der Potentialdifferenz der in das Wasser fallenden Doppelschicht 4,8656 Daniell's, etwas grösser als die früher gefundenen Werthe. Diese entspräche nämlich dem niedrigsten Leitungsvermögen des destillirten Wassers, wie es von Kohlrausch erhalten worden ist, $0,72 \cdot 10^{-10}$ verglichen mit Quecksilber. Magnus' Werth 1,3 würde fast das Doppelte geben, Quincke's Werth nahe das Dreifache.

Wird nicht die Potentialdifferenz beobachtet, sondern die Intensität des in einem gut leitenden Drahte fliessenden Stromes mit Eliminirung der Polarisation der Platten, wie es Hr. Edlund¹⁾ gemacht hat, so ergibt die von uns entwickelte Hypothese unter Annahme einer Strömung nach Poiseuille's Gesetze Folgerungen, die immerhin mit den Ergebnissen der genannten Versuche noch in vielen Beziehungen übereinstimmen, obgleich Poiseuille's Gesetz dabei jedenfalls nicht mehr eingehalten wurde. Letzteres zeigt sich namentlich darin, dass die mittleren Geschwindigkeiten bei den weiteren Röhren nahehin den Quadratwurzeln des Druckes proportional waren und kaum abhängig von der Weite der Röhre, sodass die Reibung offenbar nicht mehr den überwiegenden Einfluss auf die Strömung hatte.

Der Leitungswiderstand von Hrn. Edlund's Galvanometer war verschwindend klein gegen den Widerstand der Säulen von destillirtem Wasser auch in der weitesten Röhre, wo er 1824 000 Ohmads, und selbst für Wasserleitungswasser noch 111 600 Ohmads betrug. In diesem Falle können wir

1) Wied. Ann. I. p. 161. 1877.

annehmen, dass alle den Electroden zugeführte Electricität auch durch diese abfließt, und so gut wie keine rückwärts durch das Rohr.

Ich entwickle zunächst die Wirkungen, welche bei einer Strömung nach Poiseuille's Gesetze hätten eintreten müssen.

Setzen wir in einem cylindrischen Rohre:

$$(14) \quad u = -A(x^2 + y^2 - r^2) = -A(\rho^2 - r^2),$$

so ist die Ausflussmenge in der Zeiteinheit, wie oben gezeigt:

$$(14a) \quad U = + \frac{A\pi r^4}{2},$$

also die mittlere Geschwindigkeit u der strömenden Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung:

$$u \cdot \pi r^2 = U = \frac{A\pi}{2} r^4,$$

also:

$$(14b) \quad u = \frac{1}{2} A \cdot r^2.$$

Dagegen ist:

$$(14c) \quad \frac{\partial u}{\partial N} = 2Ar = \frac{4u}{r},$$

also die durch jeden Querschnitt in der Zeiteinheit geführte Electricitätsmenge:

$$(14d) \quad J = 2u(\varphi_i - \varphi_a),$$

d. h. der electriche Strom ist unabhängig von den Dimensionen des Rohres, und der mittlern Geschwindigkeit der strömenden Flüssigkeit proportional. Die Unabhängigkeit von Länge und Weite des Rohres bei gleichbleibender mittlerer Geschwindigkeit findet Hr. Edlund bestätigt. Aber andererseits findet er die electriche Strömung eher den Quadraten der Geschwindigkeit (oder den Drucken) proportional, als den Geschwindigkeiten in erster Potenz.

Ich will hier noch darauf aufmerksam machen, dass für die Versuche dieser Art die Unabhängigkeit der Wirkung vom Durchmesser des Rohres aus der Annahme einer Electricisirung der Flüssigkeit an der Gefäßwand folgt

und also nicht als Gegengrund gegen diese Annahme benutzt werden kann, wie es Hr. Edlund (l. c. p. 188) thut.

Wenn grosse Widerstände in den Galvanometerkreislauf eingeschaltet wurden, so musste ein Rückstrom beginnen. Ist w der Widerstand des Galvanometers und w_1 der der Wassersäule, i und i_1 die entsprechenden Stromstärken, so ist:

$$iw = i_1 w_1, \quad i + i_1 = J,$$

wo J , wie vorher, die den Electroden durch die Wasserbewegung zugeführte Electricitätsmenge bezeichnet. Es ergibt sich daraus:

$$i = \frac{J w_1}{w + w_1},$$

sodass die Intensität im Galvanometer, wie Hr. Edlund wiederum bestätigt, bei gleichbleibendem Zustande in der Wasserröhre, also bei gleichbleibendem J und w_1 , dem gesammten Widerstande des ganzen Kreises sich umgekehrt proportional verhält.

Bei Hrn. Edlund's Versuchen war die mittlere Geschwindigkeit 8,3 bis 11,5 m in der Secunde. Die 140 bis 280 mm langen Röhrenstücke zwischen den Zuleitungsdrähten durchschoss das Wasser also in $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{20}$ Secunde. Die weiteren Röhren hatten 5 bis 6,4 mm Durchmesser. Unter diesen Umständen ist anzunehmen, dass nur die äussersten Schichten des Wassers von der Reibung erheblich verzögert werden konnten. Die gefundenen mittleren Geschwindigkeiten waren in der That noch etwas mehr als halb so gross, als die den Drucken ohne Reibung entsprechenden Ausflussgeschwindigkeiten (14,23 und 20,13 m) hätten sein sollen. Unter diesen Umständen musste der Differentialquotient $\frac{\partial u}{\partial N}$ einen viel höhern Werth behalten, als wenn durch längere Wirkung der Reibung auch die Mitte des Stromes verminderte Geschwindigkeit gehabt hätte, und bei den grösseren Geschwindigkeiten musste er verhältnissmässig noch grösser werden. So erklärt sich sowohl, dass die letzteren in den weiten Röhren eine electricische Wirkung zeigen, die nahe-

hin dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist, während sich in den engeren Proportionalität mit der ersten Potenz, welche theoretisch zu erwarten ist, wirklich findet.

Auch ergeben die beiden weiteren Röhren, wenn man nach der Formel (14) rechnet, electricische Momente im destillirten Wasser von 31 Daniell für den Druck von 1 Atmosphäre, 40,4 für 2; für Brunnenwasser 13,94 und 15,24 Daniell, Werthe, die viel höher sind, als die vorher berechneten. Unter den angegebenen Umständen erklärt sich diese Abweichung der Zahlenwerthe daraus, dass die Wasserbewegung nicht, wie in der Ableitung der Gleichung (14d) vorausgesetzt wurde, dem Poiseuille'schen Gesetze entsprach.

Dass Gleitung an den Wänden nicht stattfindet, haben wir bei den Versuchen von Hrn. Quincke über Fortführung des Wassers durch den electricischen Strom in engen Glasröhren nachweisen können. Dabei war die Strömungsgeschwindigkeit sehr gering, und die Substanz der Wand gut benetzbar. Ob die Grenzschicht der Flüssigkeit aber auch bei grösseren Stromgeschwindigkeiten oder an schlecht benetzbaren Substanzen, wie Schwefel, Schellack u. s. w. fest liegen würde, scheint mir noch nicht verbürgt zu sein. Dass Wasser an Gold einen gewissen Grad von Gleitung zeigt, haben die oben citirten Versuche von Hrn. Piotrowski erkennen lassen. Sobald Gleitung eintritt, wird aber die Fortführung der electricischen Grenzschicht viel schneller geschehen, als wenn die Flüssigkeit festhaftet. Dem entsprechend würden alle die besprochenen Wirkungen bei gleichbleibender Spannungsdifferenz an der Wandfläche viel stärker auftreten, als bei der von uns gemachten Voraussetzung, dass $l=0$ sei. Auch könnte der Umstand, dass viele von den schwer benetzbaren Substanzen, wie namentlich Schwefel, mit der Zeit abnehmende Wirkungen zeigen, damit zusammenhängen, dass die Flüssigkeit anfangs schwächer, später fester haftet.

II. Die thermoelectrische Stellung und das electrische Leitungsvermögen des Stahls in ihrer Abhängigkeit von der Härtung; von Carl Barus aus Cincinnati.

(Der physik.-medicin. Gesellschaft zu Würzburg am 18. Januar 1879 im Auszuge mitgetheilt.)

I. Einleitung.

Behufs weiterer Bestimmung der Beziehungen zwischen Härte, Gestalt und Magnetismus eines Stahlstabes wurde die vorliegende Arbeit auf Veranlassung von Hrn. Prof. Kohlrausch ausgeführt. Das Studium der neueren Literatur, z. B. der Beobachtungen von Ruths¹⁾, Rowland²⁾, Gaugain³⁾, Fromme⁴⁾, Trève und Durassier⁵⁾, Gray⁶⁾, zeigt deutlich, dass der Härtezustand eines Stabes einen grossen und scheinbar verwickelten Einfluss auf seinen Magnetismus ausübt.⁷⁾

Im Folgenden erlaube ich mir, die Resultate von zahlreichen Versuchen mitzuthellen, durch die ich mittelst der Messung der thermoelectromotorischen Kräfte und des Leitungswiderstandes versuchte, die Härte eines Stahlstabes auf ein Maass zurückzuführen.

Um den Einfluss der Structur möglichst zu eliminiren, wurden die Hauptversuche mit dünnen (0,678 mm Durchmesser) Stäben angestellt. Als Material dienten die im Handel unter dem Namen „englischer Stahldraht“ vorkommenden Stahlsorten.

1) Inaugural-Dissertation p. 34. Darmstadt 1874.

2) Phil. Mag. (4) L. p. 361. 1875.

3) Comp. Rend. LXXXII. p. 145. 1876.

4) Gött. Nachr. p. 157 ff. Nr. 7. 1876.

5) Ann. de Chim. et Phys. (5) V. p. 266. 1875.

6) Phil. Mag. (5) VI. p. 321–323. 1878.

7) Vgl. auch die Methode von v. Waltenhofen, die Härte durch die magnetische Anziehung zu bestimmen. Dingl. Journ. CCXVII. p. 357. 1876.

II. Apparat zur Härtung von dünnen Stahlstäben.

Die schwierige Aufgabe, einem langen dünnen Stahlstabe eine über seine ganze Länge gleichmässige Härte zu ertheilen, lässt sich durch folgenden einfachen Apparat lösen.

In eine 200 mm lange, 8 mm weite Glasröhre wurden in einem Abstände von 80 mm von dem einen Ende zwei diametral gegenüberstehende Löcher *aa* (Taf. III Fig. 1) von etwa 3 mm Durchmesser gebohrt; dieser Theil der Röhre wurde mit einem Korke *A* umgeben, welcher senkrecht zur Axe der Röhre in der Richtung der Löcher *aa* durchbohrt war. Die Röhre ist unten mit einem Schlauche *C* versehen und wird in einem Stativ befestigt. Das eine Ende des zu härtenden Drahtes wurde um einen genau in die Durchbohrung *baab* passenden Messingstab *bh* umgewickelt, so zwar, dass es sich leicht auf demselben verschieben liess. Das so gebogene Drahtende wurde alsdann in die Röhre von oben hineingesteckt und unten durch den durch die Durchbohrung *baab* und die Spirale gesteckten Messingstab befestigt. Das obere Drahtende wird bei *d* um die aus dickem Messingdrahte gefertigte, parallelepipedische Feder *Kd* gewickelt. Letztere war an der an dem zweiten Arme des Stativs angebrachten Klemmschraube befestigt. Durch Richtung der Stativarme konnte man den Draht hinreichend genau in die Axe der Röhre bringen und ihm mittelst der Feder *Kd* eine beliebige Spannung ertheilen. Zum Glühen diente ein kräftiger, durch *g* und *h* geleiteter galvanischer Strom. Um die Oxydation des Drahtes während des Glühens zu verhindern, liess man durch den Schlauch *C* einen hinlänglich raschen, trockenen Kohlensäurestrom¹⁾ durch die Röhre passiren.

1) Bei feuchtem CO_2 -Strome zeigt sich an der Mündung des Rohres eine kleine Wasserstoffflamme, welche ihre Entstehung der Dissociation des Wassers durch den glühenden Draht, unter Bindung des Sauerstoffs, verdankt.

Hatte der Draht die gehörige Glühhitze erreicht, so wurde der Schlauch *C* mit dem Finger zugekniffen, die Verbindung mit dem Kohlensäureapparate gelöst und dafür mit der Wasserleitung hergestellt. Man unterbrach nun den Strom und öffnete gleichzeitig den Wasserhahn. Das durch die Röhre heraufstürzende Wasser ertheilte dem Drahte die gewünschte Härte. Vor jedem Versuche wurde die Röhre durch einen warmen Luftstrom gut ausgetrocknet.

Mittelst dieser Vorrichtung kann man durch verschieden starke Ströme dem Drahte eine innerhalb gewisser Grenzen liegende Härte zu ertheilen; da die Drähte durch die Feder *dK* gespannt erhalten bleiben, da ferner die Härtung in einer gleichmässigen Weise vor sich geht, so bleiben dieselben nach der Härtung gerade. Die sehr geringe Oxydation des Stahls kann nur der nicht zu vermeidenden Wirkung des Wassers zugeschrieben werden. Hingegen lässt sich der Apparat nur bei dünnem Stahldrahte anwenden, und möglicherweise könnte der im Drahte entstehende Circularmagnetismus¹⁾ auf spätere Versuche einen Einfluss ausüben. Da aber der electriche Strom immer vor dem Wasserhahne geöffnet wird, wird letzterer Einwand beseitigt. Ich beobachtete bei jedem Versuche die Strecke des gleichmässigen Glühens und brach den übrigen Theil des Drahtes nachher ab.

III. Methoden zur Bestimmung der Härte.

Soviel mir bekannt, ist die thermoelectrische Stellung und der Leitungswiderstand des Stahls als Maass seiner Härte noch nicht benutzt worden. Ich habe deshalb diese beiden Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit von der Härte und voneinander einer genauern Prüfung unterworfen.

1) Sehr gut liesse sich der Apparat voraussichtlich zur Anfertigung intensiv-transversal oder longitudinal magnetischer Stäbe gebrauchen, indem man entweder ohne Stromunterbrechung ablöscht oder die Röhre mit einer Spirale umgibt, durch welche während des Ablöschens ein starker electriche Strom fliesst.

a) Härte und thermoelectrische Stellung des Stahls. Verbindet man einen harten (durch Ablöschen gehärteten) mit einem weichen Stahlstabe zu einem Thermoelemente, so entsteht ein Strom, welcher an der heissern Stelle vom harten zum weichen Metalle geht, und dessen electromotorische Kraft bei einem und demselben Elemente mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen, bei verschiedenen Elementen mit der Temperaturdifferenz und dem Härteunterschiede der Stahlstäbe stetig wächst.¹⁾

Versuche über Thermoelectricität und Härte verdankt man hauptsächlich Magnus²⁾, Thomson³⁾ und Mousson.⁴⁾ Magnus, welcher seine Versuche auf Drähte, die durch den Drahtzug gehärtet wurden, beschränkte, fand im allgemeinen eine Stromrichtung, welche der oben angegebenen entgegengesetzt ist. Ich glaube aber unten beweisen zu können⁵⁾, dass die Härtung, welche man einem Stahlstabe durch Drahtzug mittheilen kann, von derjenigen, welche man durch Ablöschen erzielt, wesentlich verschieden ist.⁶⁾ Dagegen stimmt die von W. Thomson angegebene Stromrichtung für Stahl oder Eisenstäbe, welche man durch Ablöschen härtete, mit der meinigen überein. Die verschiedensten Stahlsorten lieferten immer dasselbe Resultat.

Nach F. Kohlrausch⁷⁾ kann man die zum Gebiete der Thermoelectricität gehörigen Erscheinungen durch die Annahme erklären, dass der Wärmestrom einen zu ihm in bestimmtem Verhältniss stehenden Electricitätsstrom

1) Hierbei ist die Temperatur der kältern Löthstelle als der Null nahe vorausgesetzt. Die der heissern Löthstelle darf 100° nicht übersteigen, weil sonst eine Aenderung des Härtezustandes schon zu befürchten wäre. (Vgl. VII. g. p. 410.)

2) Pogg. Ann. LXXXIII. p. 486. 1851.

3) Phil. Trans. III. p. 709—727. 1856.

4) Mittheilungen der naturf. Gesellschaft, Zürich I. p. 113.

5) Vgl. VII. c. p. 406.

6) Nach Mousson zeigt der Leitungswiderstand des Stahls ein ähnliches Verhalten. (Vgl. VIII. d. p. 412, die Anmerkung 2.)

7) Pogg. Ann. CLVI. p. 601. 1875.

mit sich führt. Er gelangt dadurch zu folgendem Ausdrücke:

$$E_{\tau} = (\vartheta' - \vartheta'') \tau (1 + f(\tau)),$$

wo E_{τ} die in einem Elemente aus zwei verschiedenen Metallen A' und A'' für die Temperatur τ der einen Löthstelle, (während die andere 0° bleibt) auftretende electromotorische Kraft, ϑ' und ϑ'' Constanten bedeuten.

Hierdurch lässt sich die durch den Versuch gegebene electromotorische Kraft E_{τ} in zwei voneinander unabhängige Glieder zerlegen, von welchen das erste $\vartheta' \tau (1 + f(\tau))$ ausser von der Temperaturdifferenz nur von dem Metalle A' , das zweite $\vartheta'' \tau (1 + f(\tau))$ nur von dem Metalle A'' abhängig ist.

Die durch die thermoelectrischen Eigenschaften der Metalle A' , A'' bedingte Grösse ϑ' oder ϑ'' ändert sich erfahrungsgemäss mit dem Härtezustande der Metalle. Man kann daher setzen:

$$\vartheta' = \vartheta'_0 + \theta', \quad \vartheta'' = \vartheta''_0 + \theta'',$$

wo ϑ'_0 und ϑ''_0 nur von der chemischen Natur der Metalle A' und A'' abhängige Constanten sind, θ' und θ'' hingegen mit der mechanischen Beschaffenheit derselben variiren. So wird:

$$E_{\tau} = \{(\vartheta'_0 - \vartheta''_0) + (\theta' - \theta'')\} \tau (1 + f(\tau)).$$

Sind nun A' und A'' zwei aus demselben Metalle geschnittene Stäbe, denen man jedoch verschiedene Härtegrade mitgetheilt hat, so ist $\vartheta'_0 = \vartheta''_0$. Da für den vorliegenden speciellen Fall der eine Metalldraht (A'') ausgeglüht angewendet wird, so will ich annehmen, dass $\theta'' = 0$ sei. Setzt man dann noch:

$$E_{\tau} = \theta' \tau (1 + f(\tau)) \quad \text{oder} \quad E_{\tau} = a \tau + b \tau^2$$

mit genügender Annäherung, wo also E_{τ} nur von A' und τ abhängig ist, so folgt daraus weiter:

$$\frac{dE_{\tau}}{d\tau} = a + 2b\tau \quad \text{und} \quad \left[\frac{dE_{\tau}}{d\tau} \right]_0 = a, \quad \text{für } \tau = 0.$$

Diese Grösse, also den Grenzwert des Verhältnisses der electromotorischen Kraft eines aus einem ausgeglühten und beliebig harten Stahlstabe bestehenden Thermoelements zur Temperaturdifferenz, wenn diese gegen die Null convergirt und die eine kältere Löthstelle auf 0° erhalten wird, nehme ich als Maass der Härte des härtern Stabes an. Der Kürze halber will ich sie im Folgenden mit thermoelectrischer Härte (*T.-E. H.*) bezeichnen.

b) Härte und Leitungswiderstand des Stahls. Der specifische Widerstand des Stahls wächst mit der Härte¹⁾ stetig an. Dem Obigen analog lässt sich demnach der specifische Widerstand *S* eines beliebigen Metallstückes darstellen durch:

$$S = S_0 + \Delta S_0,$$

wo S_0 eine von der chemischen Natur des Metalles abhängige Constante bedeuten soll, ΔS_0 hingegen mit der mechanischen Beschaffenheit desselben variirt. Setzt man für einen ausgeglühten Stab (Stahl) $\Delta S_0 = 0$, so kann das auf diese Weise für einen beliebig harten Stab präcisirte ΔS_0 als Maass der Härte desselben gelten.

Ueber den Einfluss der Structur auf den Widerstand liegen von mehreren Seiten Versuche vor. Specieell für Stahl hat besonders Mousson²⁾ Beobachtungen angestellt. Neuerdings sind auch von Chwolson³⁾ Resultate veröffentlicht worden. Die Angaben beider Physiker stimmen untereinander und mit meinen Resultaten nicht überein.

IV. Bestimmung der thermoelectrischen Härte.

Zur Bestimmung der thermoelectrischen Kraft bediente ich mich zuerst des genannten Ohm'schen Verfahrens. Später jedoch zog ich es vor, wie Kohlrausch

1) Durch Ablöschen und Anlassen erzielt.

2) N. Denkschr. d. Schw. Gesellsch. XIV. (8) p. 1—90. 1855.

3) Mém. phys. de St. Petersburg X, p. 379. 1877.

und Ammann¹⁾ die thermoelectromotorische Kraft zu compensiren, um von der Polarisirung durch Peltier'sche Wärme unabhängig zu sein. Das Verfahren lässt sich leicht aus der bekannten Bosscha'schen Methode mit einer Vereinfachung für die Messung kleiner electromotorischer Kräfte ableiten.

In Taf. III Fig. 4 bezeichnet E die compensirende Kette (1 Daniell = 11,7 Weber-Siemens angenommen), e die zu bestimmende thermoelectromotorische Kraft, beide in der Richtung der Pfeile wirkend; C ist ein Weber'scher Commutator, welcher als Doppelschlüssel gebraucht wird, G das Galvanoskop. Es sei der Widerstand des Zweiges $ab = x$, der des Zweiges $aEb = W + k$, wobei W den (grossen) Widerstand eines eingeschalteten Rheostaten, k den des übrigen Theiles des Zweiges aEb (incl. E) bedeuten soll. Ist der Strom im Galvanometer gleich 0, so folgt:

$$\frac{e}{E} = \frac{x}{W + k + x}.$$

Da nun das Verhältniss $e : E$, also nothwendiger Weise auch ϑ und χ (im Maximum = 10 S.-E.) gegen W (20 000 S.-E.), sehr klein ist, so kann man mit genügender Genauigkeit setzen:

$$e = \frac{E}{W} x = \text{const. } x.$$

In den Versuchen wurde der Zweig x durch einen kleinen, noch 0,1 S.-E. angehenden Widerstandskasten dargestellt.

Ob der Strom im Galvanometer Null ist, lässt sich am besten daraus erkennen, dass die Nadel beim Schliessen und Oeffnen des Stromes in Ruhe bleibt. Um dies zu ermöglichen, müssen die entgegengesetzten Ströme e und Zweigstrom E simultan geschlossen werden. Zu diesem Zwecke werden die Näpfchen 1 und 2 des Commutators bis zum Rande mit Quecksilber, die von 3 und 4 hingegen nur bis zur Hälfte gefüllt, es schliesst sich also zuerst der

1) Pogg. Ann. CXLI. p. 459. 1870.

nicht durch G gehende Strom (EC_2C_1baWE), während durch den im nächsten Augenblicke erfolgenden Schluss C_3C_4 die beiden Ströme e und E simultan in Wirkung treten. Auch die beim Schlusse des Daniell' im Rheostaten möglicherweise auftretenden Inductionsströme veranlassen auf diese Weise keine Störung.

Da die zu messenden Thermokräfte sämtlich sehr klein waren, konnte man den grossen Widerstand W ungeändert lassen. Man richtete den Widerstand x so ein, dass die Intensität des Thermostromes die des Zweigstromes von E zunächst um ein Geringes überwog. Es nimmt nun die electromotorische Kraft e mit $T - t$ (Temperaturdifferenz der Löthstellen) ab, sodass bei sinkender Temperatur (T) ein Augenblick eintritt, in welchem der Strom im Galvanometer auf Null herabsinkt, und obige Formel Gültigkeit hat. Die Genauigkeit des Resultats hängt von der Empfindlichkeit des Galvanoskops und der Thermometer ab, ausserdem von der Constanz der Kraft E .

Thermoelement. — Anstatt die thermoelectromotorische Kraft zwischen hartem und weichem Stahle direct zu untersuchen, zog ich es vor, sämtliche Stäbe mit einem und demselben Kupferdrahte zu vergleichen. Hierdurch wird der Apparat im wesentlichen vereinfacht, und viele praktischen Schwierigkeiten (Zerbrechen der harten Stäbe, Rosten des weichen Stabes u. s. w.) werden umgangen. Die Anordnung des Thermoelements zeigt Taf. III Fig. 2 in verticalem Durchschnitte. Um die Enden des Drahtes auf verschiedene Temperaturen zu bringen, dienten zwei doppelt tubulirte Glasballons von gegen 1 dem Durchmesser. Man stellte die Ballons auf schlechtleitende Unterlagen so auf, dass die Tubuli A und B horizontal, die beiden anderen vertical zu liegen kamen, versah erstere mit durchbohrten Korken, in welche ein Glasstab cd wasserdicht passte. Man konnte auf diese Weise die Ballons beliebig voneinander entfernen. Auf der einen Seite des Glasstabes wurden die als Pole des Elements dienenden übersponnenen Kupferdrähte lf und gh ein für

allemal eingekittet, auf der andern führte man vorher den zu untersuchenden Stahlstab ss durch passende Löcher ein. Die freigelassenen Enden der Kupferdrähte wurden mittelst flacher Klemmschrauben mit den Enden des Stahlstabes verbunden. Die Ballons wurden mit destillirtem Wasser bei T , resp. t , wobei t mit der Zimmertemperatur nahezu zusammenfiel, gefüllt. Man las die Thermometer mit dem Fernrohr ab, und zwar das sich wenig verändernde t zuerst, dann (wenn der Strom in G gleich 0) T , alsdann wiederum t . Vor jedem Versuche wurde fleissig gerührt.

Galvanoskop. — Als Galvanoskop diente ein sehr empfindliches, mit astatischer Nadel versehenes Sauerwald'sches Instrument. Die Ablesung geschah mittelst Spiegel und Scala. Da das Fernrohr des letztern neben dem Fernrohre des Thermometers stand, liessen sich beide Beobachtungen leicht von einer Person ausführen.

V. Bestimmung des specifischen Widerstandes verschieden harter Stahlstäbe.

Zum Messen der Widerstände bediente ich mich einer Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke. Mittelst eines zweckmässigen Quecksilbercommutators konnten die zu bestimmenden Widerstände miteinander vertauscht werden, ohnedass an den übrigen zum Apparate gehörigen Widerständen irgend etwas verändert wurde. Zur möglichsten Vermeidung des Einflusses der Thermoströme innerhalb der Stromzweige schloss ich den Strom (1 Smee mit grossem Widerstande) nur auf kurze Zeit. Später eliminierte ich denselben vollständig, indem ich zur Erzeugung des Hauptstromes, ähnlich wie schon früher Kohlrausch¹⁾, einen Weber'schen

1) Pogg. Ann. CXLII. p. 418. 1871. Den Gebrauch des Weber'schen Magnetinductors fand ich auch deswegen sehr vortheilhaft, weil man die Nadel eines empfindlichen Galvanoskops immer vollständig beherrschen kann. Natürlich dürfen innerhalb der Zweige keine Nebeninductions- oder Extraströme hervorgerufen werden. Bei feststehenden Widerständen a , b und veränderlichen W , R lässt sich nach der Multiplications- oder der Zurückwerfungsmethode interpoliren.

Magnetinductor benutzte. Sämmtliche zu bestimmende Widerstände wurden auf einen den übrigen Grössen entsprechenden, sonst willkürlich gewählten Widerstand δ ($= 0,0312$ S.-E. bei 0°) aus Kupferdraht bezogen, da es sich nur um Verhältnisszahlen handelte. Als Galvanoskop diente das oben schon angeführte Sauerwald'sche Instrument.

Da die zu messenden Widerstände sämmtlich sehr klein waren ($0,01$ bis $0,1$ S.-E.), so mussten die Zuleitungswiderstände möglichst ausgeschlossen werden. Hierzu wurden die Enden der sorgfältig gereinigten Stahlstäbe mit einer etwa 1 cm langen, festhaftenden, dünnen Kupferschicht galvanisch überzogen und letztere alsdann amalgamirt (durch sofortiges Eintauchen in Quecksilber leicht bewerkstelligt). Man kittete den Stahlstab seiner Zerbrechlichkeit halber, ähnlich wie beim Thermoelemente, mit einem Glasstabe in zwei Korke und überzog das Ganze mit Ausnahme des amalgamirten Endes mit einer dicken Firnissschicht. Letzteres stand durch zwei mit horizontalen und verticalen Oeffnungen versehene Quecksilbernäpfchen mit dem betreffenden Zweige der Brücke in Verbindung.

Zur Bestimmung der Länge zog man von der ganzen Länge die des amalgamirten Theiles ab. Bei der Bestimmung des Querschnittes musste ich mich mit den Angaben des Mikroskops begnügen. Von der Bestimmung desselben durch Messung des specifischen Gewichts mittelst des Pyknometers musste ich absehen, da ich die Stäbe nicht zerbrechen wollte.

Versuchsergebnisse.

A. Thermoelectrische Härte ($T-E-H$) von dünnen Stäben, bei verschiedenen hohen Temperaturen abgelöscht. Folgende (ältere) Resultate wurden mittelst der Ohm'schen Methode erhalten. Man setzte $E_r = \text{const. } r$ (was bei Elementen aus Hart- und Weichstahl zwischen 0° und 80° nahezu der Fall ist). Die Zahlen gelten für im Apparat § II gehärtete Stäbe

Nr.	T.
1	0,00
2	0,00
3	0,00
4	0,00
5	0,00
6	0,00
7	0,00
8	0,00
9	0,00

von
zeic
pen
mer

geb
in
Ab

der
des

So
Zi
Te
Be
G
Fu
in

de
m
an
G
se

von 0,678 mm im Durchmesser. Die mit einem Punkt bezeichneten Zahlen wurden nachträglich mittelst der Compensationsmethode controlirt. *T-E. H.* ist in Weber-Siemens'schen Einheiten ausgedrückt.

In der dritten Rubrik ist die Zahl der zum Glühen gebrauchten grossen Bunsen'schen Elemente angeführt, in der vierten die Glühfarbe des Drahtes zur Zeit des Ablöschens.

Nr.	<i>T-E. H.</i>	B. Elem.	Bemerkungen	Nr.	<i>T-E. H.</i>	B. Elem.	Bemerkungen
1	0,000 0004	—	Ausgeglüht	10.	0,000 056	8	Ziegelroth
2	0,000 003	4	Blauangelauf.	11.	0,000 057	8	—
3	0,000 012	5	Dunkelroth	12.	0,000 063	8	—
4	0,000 000	5	—	13.	0,000 064	9	—
5	0,000 000	6	—	14.	0,000 065	9	—
6	0,000 000	6	—	15.	0,000 064	9	—
7	0,000 052	7	—				
8	0,000 049	7	—				
9	0,000 054	7	—				

Beim Einschalten der Bunsen'schen Elemente blieb der übrige Stromkreis ungeändert, hingegen war die Länge des zum Glühen gebrachten Drahtes nicht immer dieselbe.

Die folgenden Bestimmungen der *T-E. H.* wurden im Sommer 1878 bei einer sich sehr constant erhaltenden Zimmertemperatur von 20° angestellt. Letztere war der Temperatur *t* des kältern Ballons nahezu gleich. Zur Bestimmung von *T* diente ein in Zehntelgrade getheiltes Geissler'sches, zur Bestimmung von *t* ein gewöhnliches, in Fünftelgrade getheiltes Thermometer. Alle Grössen sind in Siemens-Weber'schen Einheiten angegeben.

In den Tabellen ist unter τ die Temperaturdifferenz der Löthstellen, unter E_{τ} die entsprechende electromotorische Kraft für die Elemente Kupfer und Stahl angeführt. α und β sind die Constanten, welche der Gleichung $E_{\tau} = \alpha\tau - \beta\tau^2$ genügen. Zur Berechnung derselben bestimmte man zuerst aus zwei weit auseinander

liegenden Beobachtungen Näherungswerthe derselben α_1 und β_1 , ergänzte letztere alsdann durch zwei aus den fünf zuverlässigsten Beobachtungen mittelst der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Correctionsglieder. Sind die Constanten für ein Thermoelement harter Stahl-weicher Stahl a und b , so ist, wenn für die Elemente weicher Stahl-Kupfer $E_t = \alpha\tau - \beta\tau^2$, harter Stahl-Kupfer $E_t' = \alpha'\tau - \beta'\tau^2$, ist:

$$E_t - E_t' = (\alpha - \alpha')\tau - (\beta - \beta')\tau^2,$$

also nach dem Principe der Spannungsreihe die electromotorische Kraft Hartstahl-Weichstahl $E_r = E_t - E_t'$, wenn $a = \alpha - \alpha'$, $b = \beta - \beta'$ ist:

$$E_r = a\tau - b\tau^2.$$

Die Constanten a und b sind in den letzten Columnen aufgeführt, a ist der oben näher definirten T - E - H numerisch gleich, da die thermoelectrische Kraft der Elemente Hartstahl-Weichstahl nahezu eine lineare Function der Temperaturdifferenz ist.

B. 1. Thermoelectrisches Verhalten verschieden harter dünner Stahlstäbe. Stäbe 0,678 mm dick.

Nr.	τ	E_t beobachtet	E_t berechnet	α	β	a	b	Bemerkungen
I	13,92	0,001 464	0,001 457					Ausgeglüht und in Holz- asche langsam abkühlen lassen.
	25,68	2 635	2 636					
	39,78	3 981	3 985	1071	1733	Null	Null	
	49,34	4 959	4 862	0,000 000	0,000 000			
	62,65	6 031	6 030	0,000 000	0,000 000			
II	17,90	0,001 815	0,001 807					Durch den electrischen Strom bis zum Blau- anlaufen erhitzt und abgelöscht.
	31,39	3 104	3 100					
	47,58	4 567	4 572	1038	1629	0,000 0031	0,000 000 0104	
	56,53	5 328	5 349	0,000 000	0,000 000			
	63,72	5 972	5 956	0,000 000	0,000 000			

Nr.	τ	E_{τ} beobachtet	E_{τ} berechnet	α	β	a	b	Bemerkungen
IV	20,25	0,001 112	0,001 095	0,000 058 11	0,000 000 2006	0,000 0490	0,000 000 0273	bei erreichter Dunkelrothgluth ab- gelöscht.
	29,20	1 522	1 526					
	46,50	2 283	2 268					
	59,90	2 752	2 761					
	61,35	2 810	2 810					
V	18,07	0,000 878	0,000 881	0,000 051 56	0,000 000 1568	0,000 0555	0,000 000 0165	
	21,93	1 054	1 056					
	47,76	2 108	2 105					
	61,32	2 576	2 571					
	63,44	2 635	2 640					
VI	15,75	0,000 703	0,000 700	0,000 046 60	0,000 000 1390	0,000 0605	0,000 000 0843	bei erreichter Ziegelrothgluth ab- gelöscht.
	31,84	1 347	1 343					
	43,51	1 756	1 765					
	45,06	1 815	1 818					
	59,42	2 283	2 278					
VII	19,04	0,000 761	0,000 764	0,000 038 07	0,000 000 1529	0,000 0641	0,000 000 0204	
	34,08	1 288	1 288					
	53,64	1 874	1 867					
	63,40	2 108	2 112					
	68,30	2 225	2 225					
VIII	18,42	0,000 644	0,000 658	0,000 038 07	0,000 000 1279	0,000 0690	0,000 000 0454	bei erreichter Gelbgluth abgelöscht.
	31,15	1 054	1 062					
	45,00	1 464	1 454					
	62,10	1 874	1 871					
	65,40	1 932	1 943					
IX ¹⁾	—	—	—	—	—	0,000 070	—	

1) Diese Bestimmung wurde später gemacht. Bezüglich ihrer Genauigkeit gilt das über die folgenden Versuchsreihen C und D zu Sagende.

B. 2. Thermoelectrisches Verhalten verschieden harter dicker Stäbe. Stäbe 2,65 mm im Durchmesser, vom hiesigen Mechaniker, Hrn. Barth, gehärtet.

Nr.	τ	E_{τ} beob.	E_{τ} ber.	α	β	a	b	Bemerkungen
D	32,28	0,002 928	0,002 918					Weich (schwach ausgeglüht)
	45,55	4 040	4 042	0,000 094 47	0,000 000 125 7			
	46,88	4 157	4 153			0,000 012 63	0,000 000 047 6	
	55,54	4 860	4 859					
	56,24	4 918	4 915					
C	20,32	0,001 639	0,001 628					Blau abgelöscht
	31,98	2 518	2 517	0,000 082 65	0,000 000 122 9			
	32,90	2 576	2 586			0,000 024 45	0,000 000 050 4	
	47,93	3 689	3 678					
	49,80	3 806	3 811					
B	32,40	0,001 991	0,002 004					Dunkelgelb abgelöscht
	33,08	2 049	2 044	0,000 064 6	0,000 000 086 4			
	50,47	3 045	3 043			0,000 042 4	0,000 000 086 9	
	61,00	3 630	3 623					
	62,25	3 689	3 690					
A ¹⁾	10,86	0,000 117	0,000 121					Glashart
	27,20	351	351	0,000 009 99	0,000 000 106 8			
	43,75	644	642			0,000 117 10	0,000 000 066 5	
	58,12	937	942					
	60,37	995	993					

Die beiden folgenden Tabellen enthalten die Leitungswiderstände der unter B 1 und B 2 erwähnten Stahlstäbe. Die Angaben beziehen sich auf Quecksilber. Unter S sind die specifischen Widerstände, unter ΔS_0 die entsprechenden Unterschiede zwischen dem specifischen Widerstande des härtern und dem des ausgeglühten Stabes I, Versuchsreihe B 1, angeführt. Die letzte Rubrik enthält das Verhältniss $\frac{\Delta S_0}{T \cdot E \cdot K}$.

1) Der Stab A (wie auch die Stäbe der folgenden Versuchsreihe C) sind gegen Kupfer electronegativ.

Man bezeichne mit a und b die beiden Theile des mit Theilung versehenen Brückendrahtes, mit K' und K'' die Widerstände der entsprechenden Kupferschenkel, mit W und R die links und rechts eingeschalteten, auf ihren Widerstand zu prüfenden Stahldrähte, schliesslich mit δ den Maasswiderstand (Kupferdraht), auf welchen sämtliche Widerstände zu beziehen sind.

Für den Strom Null im Galvanometer gilt dann bei einer bestimmten Stellung des Commutators, wenn man einschaltet:

1. W und R allein $\frac{a}{b} = \frac{W + K'}{R + K''}$,
2. W und R mit δ rechts $\frac{a'}{b'} = \frac{W + K'}{R + K'' + \delta}$,
3. W und R mit δ links $\frac{a''}{b''} = \frac{W + K' + \delta}{R + K''}$.

Drei ähnliche Gleichungen ergeben sich auch für die zweite Stellung des Commutators, da nur W und R miteinander vertauscht werden. Aus diesen sechs Gleichungen folgt dann:

$$\begin{array}{l} \text{1. Stellung:} \left\{ \begin{array}{l} \frac{W}{\delta} + \frac{K'}{\delta} = \frac{1}{\frac{b'}{a'} - \frac{b}{a}}, \\ \frac{R}{\delta} + \frac{K''}{\delta} = \frac{1}{\frac{a''}{b''} - \frac{a}{b}}, \end{array} \right. \quad \text{2. Stellung:} \left\{ \begin{array}{l} \frac{W}{\delta} + \frac{K''}{\delta} = \frac{1}{\frac{a'}{b'} - \frac{a}{b}}, \\ \frac{R}{\delta} + \frac{K'}{\delta} = \frac{1}{\frac{b''}{a''} - \frac{b}{a}}. \end{array} \right.$$

$\frac{K'}{\delta}$ und $\frac{K''}{\delta}$ wurden nach demselben Plane vor den Versuchen sorgfältig bestimmt und von Zeit zu Zeit bezüglich ihres Werthes controlirt.

Beim Vergleichen der Stäbe (I bis IX und A bis D) verfuhr man nach folgendem Schema:

$W: \delta$	I	IV	IV	VIII	VIII	I	} Und in derselben Weise für A - D
$R: \delta$	II	II	V	VII	IX	IX	

Sämmtliche Widerstandsangaben sind demnach als Mittel aus vier Bestimmungen erhalten worden, wobei auch eine Heterogenität des mit Theilung versehenen Brückendrahtes von geringer Bedeutung wird.

Als Beispiel füge ich Bestimmungen bei, welche mit dem Stabe *C* (Widerstand = 0,005 12 S.-E.) angestellt wurden.

		Mit <i>A</i> vergl.	Mit <i>B</i> vergl.	Mit <i>D</i> vergl.
1. Stellung . .	$W : \delta =$	0,1648	0,1654	0,1649
2. Stellung . .	$W : \delta =$	0,1630	0,1632	0,1639
	Mittel:	0,1639	0,1643	0,1644

Mit dem Stabe *I* (Widerstand = 0,05417 S.-E.) wurden an verschiedenen Tagen und bei verschiedener Einschaltung für $W : \delta$ die Zahlen 1,735 und 1,741 erhalten.

Das Hauptgewicht wurde auf Verhältnisse gelegt, indess bestimmte ich auch den Werth von δ (bei $0^\circ = 0,0312$) angenähert in S.-E. Die angegebenen Widerstände beziehen sich also auf Quecksilber, können aber ihrem absoluten Werthe nach bis zu fünf Procent fehlerhaft sein.

Nimmt man nämlich die Drähte lang, so ist freilich die Widerstandsbestimmung sicherer, die Härtung aber ungleichmässig, und umgekehrt. Die von mir meist benutzte Länge 100—200 mm dürfte die zweckmässigste sein.

Nimmt man an, dass der Temperaturcoefficient des Stahls gleich dem des Kupfers ist, so gelten die durch den Versuch erhaltenen Widerstände direct für 0° . Obgleich dies nur annähernd richtig ist, so hat doch dieser Uebelstand auf die Verhältnisse wenig Einfluss, da die Zimmertemperatur sich ziemlich constant erhielt.

Leitungswiderstand der unter B. 1 schon angeführten verschieden harten dünnen Stahlstäbe.

Nr.	Widerstand	S	ΔS_0	$\frac{\Delta S_0}{T \cdot E \cdot H}$
I	0,05417	0,1361	Null	—
II	0,04305	0,1400	0,0039	1260
* IV ¹⁾	0,11130	0,2337	0,0976	1990
V	0,11060	0,2483	0,1122	2020
VI	0,07846	0,2592	0,1231	2030
VII	0,08740	0,2648	0,1287	2010
VIII	0,15330	0,2779	0,1418	2050
* IX	0,09417	0,2810	0,1449	2070

1) Bei den mit „*“ bezeichneten Stäben wurde der Hauptstrom durch den Magnetinductor, bei den übrigen durch eine Hydrosäule erzeugt.

Leitungswiderstand der unter B. 2 schon angeführten verschieden harten, dicken Stahlstäbe.

Nr.	Widerstand	S	ΔS_0	$\frac{\Delta S_0}{T \cdot E \cdot H}$
D	0,00209	0,1654	0,0293	2320
C	0,00512	0,2065	0,0704	2860
B	0,00595	0,2271	0,0910	2150
A	0,00908	0,3804	0,2443	2090

Die unter C und D folgenden Versuche haben mehr einen orientirenden als einen genau messenden Charakter. — Die Resultate sind daher mit einer Decimale weniger angeführt. Zur Bestimmung der $T \cdot E \cdot H$ verglich man die hierher gehörenden Stäbe mit dem Stabe VIII (B. 1), indem man für den Werth der $T \cdot E \cdot H$ des letztern die oben gefundene Zahl 0,000 069 annahm. Unter S ist der specifische Widerstand bezogen auf Quecksilber, unter ΔS_0 der der Härtung zuzuschreibende Widerstandszuwachs angegeben.

C. $T \cdot E \cdot H$ und ΔS_0 für einige glasharte Stäbe; Durchmesser = 2,30 mm. Dieselben wurden mittelst der Gebläseflamme gehärtet. Letztere war zu diesem Zwecke horizontal direct über ein mit Wasser gefülltes Gefäss geführt, sodass man bei erreichter Gelbgluth den Stab rasch aus der Flamme in das Wasser tauchen konnte.

Nr.	<i>T.-E. H.</i>	Widerstand	<i>S</i>	ΔS_0	$\frac{\Delta S_0}{T.-E. K.}$	Bemerkungen
*[I]	0,000 138	0,0121	0,421	0,285	2100	Gelb abgelöscht.
*[II]	131	—	—	—	—	" "
*[III]	130	—	—	—	—	" "
*[IV]	130	0,0129	0,442	0,306	2300	" "
*[V]	116	107	0,366	0,230	2000	Roth abgelöscht.
*[V]	136	123	0,430	0,294	2200	[III] u. [V] zum 2. Mal bis zur Gelbgluth erhitzt und abgelöscht.
*[III]	133	—	—	—	—	

D. *T.-E. H.* und ΔS_0 von Stäben, 0,678 mm dick, im Apparate Taf. III Fig. 2 gehärtet, nachträglich durch Eintauchen in heisses Leinöl angelassen.¹⁾

Nr.	<i>T.-E. H.</i>	Widerstand	<i>S</i>	ΔS_0	$\frac{\Delta S_0}{T.-E. K.}$	Bemerkungen
* 1	0,000 010	0,0540	0,157	0,021	2100	Im Leinölbade langsam bis zu 300° erhitzt.
* 2	13	0616	158	022	1700	
* 3	11	0537	159	023	2100	
* 4	14	0691	163	027	1900	
* 5	12	0592	166	030	2500	
* 6	18	0763	177	041	2300	Bei 260—300° ²⁾ durch 2—3 Min. langes Eintauchen in Leinöl abgelöscht.
* 7	24	0659	185	049	2000	
* 8	33	0746	205	069	2100	Bei 240° Bei 200° Bei 140—150° in derselben Weise wie 6 und 7 abgelöscht.
* 9	31	0807	206	070	2200	
* 10	36	0731	209	073	2000	
* 11	57	0,1088	250	114	2000	
* 12	58	0,1155	261	125	2200	
Weiches Eisen	—0,000 004	0,0420	0,133	—0,003	750	Im Gasbrenner ausgeglüht. Rothgluth.

E. Bestimmung von ΔS_0 bei längeren Drähten. Die geringe Grösse der Widerstände in obigen Versuchen

1) Die *T.-E. H.* dieser Stäbe in glashartem Zustande variirte zwischen 50 und 60.

2) Die Stäbe 6 und 7 wurden beide bei derselben, zwischen 260 und 300° liegenden Temperatur angelassen. Wegen eines im Halse des Quecksilberreservoirs enthaltenen mikroskopischen Luftbläschens sprang der Faden bei etwa 260°.

gab der Befürchtung Raum, dass trotz ihres gesetzmässigen Verlaufs sich beim Einschalten Fehler eingeschlichen haben könnten. Deshalb wurde mit längeren Drähten, welche man direct mit der Siemens'schen Einheit vergleichen konnte, operirt. Zur gleichmässigen Härtung derselben wickelte man sie spiralförmig¹⁾ so auf, dass sie während des Glühens vollständig von der Gebläseflamme umhüllt wurden. Im übrigen wurde wie unter C. (Glashärtung) verfahren.

Nr.	Widerstand	Länge	Durchmesser	S	AS_0	Bemerkungen.
I	0,643	0,880 m	0,678	0,260	0,124	Gelb abgelöscht.
II	379	917	966	296	160	" "
III	245	928	1,19	293	157	" "
IV	121	932	1,83	342	206	Rothgelb abgelöscht.
V	105	556	1,62	391	255	Hellgelb "
*VI	0,0169	1,1733	2,15	354	218	Rothgelb "
*VII	0,0155	1,1732	2,15	325	189	{ Rothgelb abgelöscht, aber Ende dunkler.
*VIII	0,0169	1,1740	2,15	352	216	Rothgelb abgelöscht.

Die Spiralen II und IV wurden nachträglich in Gasbrennern ausgeglüht und gaben im weichen Zustande (Querschnitt dem frühern gleich angenommen):

$$*II \quad S_0 = 154, \quad *IV \quad S_0 = 159.$$

Schliesslich wurden noch, um schätzen zu können, wie genau die mit den Hydrosäulen bestimmten Widerstände mit den durch Inductionsstösse erhaltenen übereinstimmen, einzelne Versuche wiederholt. Es ergab sich für den Stab *VIII (siehe p. 399) $S = 279$ und für Spirale *II $S = 299$ (in obigem, hartem Zustande).

Folgerungen und ergänzende Versuche.

VII. Härte und thermoelectrische Stellung des Stahls.

a. Aus obigen Zahlen (VI, B 2, D) erhellt, dass bei Stahlstäben derselben Drahtsorte die thermoelectrische

1) Wie ich später erfuhr, hat W. Thomson eine ähnliche Methode zur Härtung längerer Stahldrähte angewandt.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VII.

Stellung sich mit der mechanischen Härte stetig verschiebt.

1) Stäbe derselben Drahtsorte, welche man in derselben Weise glashart gemacht (VI C), stehen sich thermoelectrisch sehr nahe. 2) Dies ist sogar dann noch der Fall, wenn die Stäbe zum zweiten Male gehärtet werden (VI C, Stäbe [III] und [V]). 3) Geht man von gleichharten Stäben aus, so geht der Thermostrom immer vom weniger angelassenen durch warm zum mehrangelassenen.

b. Ein Vergleich der Zahlen verschiedener Drahtsorten (dick und dünn) lehrt 1), dass für ausgeglühte und für gleich angelassene Stäbe die *T.E.H* der unter gleichen Bedingungen gehärteten Stäbe nahezu denselben Werth besitzt¹⁾; 2), dass glasharte Stäbe²⁾ sich bezüglich des Maximums der *T.E.H* je nach der Dicke bedeutend unterscheiden. Bei den Stäben der Reihe C z. B. erreicht die *T.E.H* beinahe den Werth $140 \cdot 10^{-6}$, während bei den dünneren Stäben (B 1) der Maximalwerth nur etwa $70 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

Dieser Gegenstand wurde nun durch folgende Versuche weiter verfolgt:

1) Käufliche (4—5 cm lange) Stahlstäbe von verschiedenem Durchmesser wurden in der Gebläseflamme in der

1) Um die Oxydfarben, welche einer bestimmten Anlasstemperatur entsprechen, bestimmen zu können, bediente ich mich der Zahlen, welche in Frick's physikalische Technik, 3. Aufl. p. 377 (auch Wagner's chemische Technologie, 8. Aufl., p. 29) zu finden sind. Dasselbst wird angegeben, dass zum Gelbanlassen eine Temperatur von 230° , zum Blauanlassen 290° des Bades erforderlich ist. Stäbe 8 und 9 stehen also unterhalb der gelbangelassenen, Stäbe 6 und 7 bei den blauangelassenen. Erstere stimmen nun auch mit dem Stabe B, letztere mit C (Versuchsreihe B 2) so genau, wie dies zu erwarten, überein.

2) Dünne (käufliche) Stäbe, welche man selbst bis zur äussersten Weissgluth erhitzte und ablöschte, zeigten sich ebenfalls gegen Kupfer electropositiv. *T.E.H.* also kleiner als $107 : 10^6$.

unter VI C angegebenen Weise gehärtet.¹⁾ Man prüfte dieselben der Reihe nach bezüglich der beim Verbinden zweier Stücke und Betupfung der Contactstelle mit der scharfen Kante eines keilförmigen Eisstücks statthabenden Stromrichtung.

Im allgemeinen kann man hiernach käuflichen Stahl-drähten, deren Durchmesser zwischen 1,5 mm und 2 mm liegen, ein Maximum der *T.-E. H.* durch Härtung ertheilen. Bei Drähten, deren Durchmesser grösser als 2 mm und kleiner als 5 mm ist, ist die *T.-E. H.* grösser als bei solchen, deren Durchmesser kleiner als 1 mm ist. Mit diesem Resultate stimmten auch Versuche von frisch-gehärteten Nähnadeln überein.

2) Etwas anders verhielten sich dünne Stäbe, welche man durch Feilen aus demselben dicken Stabe bereitete. Zwei Stücke eines 5 mm dicken Stabes wurden zur Hälfte bis 3 mm, resp. 1 mm verjüngt.²⁾ Beim Härten achtete man darauf, dass das ganze Stück möglichst gleichförmig glühte. Beim Betupfen mit dem Eiskeile ging der Strom vom kleinern durch warm zum grössern Durchmesser. Auch bei einem aus demselben Materiale bereiteten, conisch zulaufenden Stahlstücke ging der Strom beim Betupfen einer beliebigen Stelle vom dünnern durch warm zum dickern Theile. Nur an der Spitze wurde diese Beobachtung unsicher. Dasselbe Resultat erhielt man bei einem zweiten, in derselben Weise gehärteten Conus, sowie bei einzelnen Stahlstäben verschiedenen Durchmessers. Beim Zusammenbringen der Kegel mit dem Stabe [IV] der Reihe C zeigte sich die Spitze härter, die Basis weicher als dieser. Hingegen ging der Strom beim Zusammenbringen einer

1) Da dickere Stäbe länger als dünne zur Erreichung derselben Glühfarbe in die Flamme gehalten werden müssen, so hat man schon hier einen Uebelstand, der die Annahme einer gleichmässigen Härtung a priori nicht gestattet.

2) Hier ist zu beachten, dass die dünneren Theile eher die Gelbluth erreichen und länger in diesem Zustande verbleiben als die dickeren. Dies gilt auch für die Kegel.

sehr feinen Spitze dieses Materials mit dem Stabe [IV] in umgekehrter Richtung; die feine Spitze ist also weicher als letzterer.

3) Dieselben Experimente an Drähten, welche im käuflichen Zustande etwa 2,8 mm Dicke besaßen, angestellt, zeigten sehr deutlich bei einem Durchmesser von etwa 1,5 mm ein Maximum der *T.-E.H.* Bei den aus diesem Materiale gefeilten Spitzen zeigte sich z. B. beim Betupfen der dickeren Theile mit dem Eiskeil eine Stromrichtung von dünn zu dick durch warm, beim Betupfen der Spitzen von dick zu dünn durch warm. Endlich war beim Betupfen etwa 1,5 mm dicker Theile gar kein Strom wahrzunehmen. Dieser Versuch wurde an einem zweiten Conus mit denselben Resultaten wiederholt.

4) Verbindet man die dicken Enden zweier ähnlicher Kegel mit den Galvanometerdrähten und bringt die Spitzen in Contact, so wird beim Erwärmen der Spitzen, schon weil die harten Stahlstücke im allgemeinen einander nicht thermoelectrisch gleich sein werden, ein Strom in irgend einer Richtung entstehen. Nun zeigt sich aber, dass das Erwärmen der Theile, welche symmetrisch links und rechts von den in Contact sich befindenden Spitzen liegen, Ströme in entgegengesetzter Richtung hervorruft. Daraus folgt, dass die letzteren Ströme ihren Ursprung je in einem Conus haben müssen.

Eine methodische Untersuchung dieser Vorgänge müsste auf die folgenden vier Punkte Rücksicht nehmen: a) variirt das Maximum der *T.-E.H.* mit dem Procentgehalte an Kohlenstoff. Die *T.-E.H.* eines Elements aus ausgeglühtem und abgelöschtem Schmiedeeisen ist z. B. gegen die entsprechende der Elemente Hartstahl-Weichstahl zu vernachlässigen (Vgl. VII, e); b) ist die Glühtemperatur und die Dauer des Glühens von Einfluss; c) wird je nach der Form (und Methode des Ablöschens) die Structur des harten Stabes eine verschiedene sein; d) könnte man noch hervorheben, dass dünne Stäbe sich in der Zeit, welche zwischen der Entfernung des Stabes aus der Flamme

und dem Ablöschen verstreicht, sich mehr abgekühlt haben werden als dickere.

Diese Einflüsse im Auge behaltend, glaube ich aus den beschriebenen Beobachtungen folgern zu dürfen, dass der Maximalwerth der durch Härtung zu erreichenden *T.-E. H.* mit abnehmender Dicke zunimmt, solange letztere Grösse nicht unter den Werth 1,5 mm sinkt. Bei noch geringerer Dicke scheint der Werth der *T.-E. H.* wahrscheinlich wegen einer verhältnissmässig grössern Entkohlung beim Glühen wieder abzunehmen.

Wenn die *T.-E. H.* ein Maass für den Härtezustand liefert, so ist endlich noch zu betonen, dass man bei Untersuchungen über das magnetische Verhalten glasharter Stäbe sich im Irrthume befindet, wenn man Glashärte bei Stäben verschiedenen Durchmessers als denselben Zustand annimmt.

c. Die in der Versuchsreihe A bei verschiedenen Temperaturen abgelöschten Stäbe geben zu folgenden Betrachtungen Anlass:

Die Härte (*T.-E. H.*) wächst nicht mit der Temperatur des Stabes zur Zeit des Ablöschens gleichförmig an, sondern es tritt bei einer dem Anfange der Glühfarbe Dunkelroth entsprechenden Temperatur plötzlich Glashärte (Sprödigkeit) ein. Von dieser Temperatur an ist jedoch der Zuwachs der Härte (*T.-E. H.*) mit der Temperatur eine stetige. Diese beachtenswerthe Beobachtung zwingt mich zu der Annahme, dass man es bei der Härtung mittelst Ablöschen mit einem Prozesse chemischer Natur zu thun hat. Zu demselben Schlusse ist man jetzt auch ziemlich allgemein auf rein chemischem Wege gekommen, indem man annimmt, dass beim Ablöschen eine chemische Bindung des Kohlenstoffs erzielt werden kann. Hierfür spricht schon die bis ins Detail gehende Analogie zwischen dem zur Fabrikation des Bessemerstahls verwendeten, wegen seines grossen Gehaltes an gebundenem Kohlenstoff bekannten weissen Roheisen, und dem gewöhnlichen, an ge-

bundenem Kohlenstoff ärmern, grauen Roheisen mit dem harten, resp. weichen Stahle.¹⁾

Da andererseits beim Härten durch Drahtzug das specifische Gewicht voraussichtlich vergrössert, beim Ablöschen hingegen vermindert wird, der Thermostrom im allgemeinen vom weichen zum hartgezogenen Drahte²⁾ durch warm, also in umgekehrter Richtung, wie der sich aus den Thomson'schen und den obigen Versuchen ergebende, geht, und der specifische Widerstand des Stahls durch Ziehen vermindert³⁾, durch Ablöschen hingegen vergrössert wird, so muss man zwischen einer rein mechanischen und einer chemischen Härtung unterscheiden. Dies hindert uns jedoch nicht, neben dem chemischen einen auf physikalischen Erscheinungen beruhenden, gleichzeitig vor sich gehenden mechanischen Process anzunehmen; ja es zwingt uns sogar die im Innern dicker, harter Stäbe constatirte Dichtigkeitsvertheilung (analog wie bei den Bologneser Tropfen) zu einer solchen Annahme. Schliesslich gehören noch die bei der Härtung häufig eintretenden Krümmungen u. dergl. hierher. Ich glaube daher schliessen zu dürfen, dass beim Härten des Stahls durch Ablöschen 1) eine als Hauptursache der Härtung anzunehmende chemische Bindung des Kohlenstoffs entsteht; 2) infolge der das Ablöschen begleitenden mechanischen Erscheinungen der Grad der chemischen Härtung je nach den Dimensionen und der Form des Stabes modificirt wird. Aus denselben Gründen ist die Structur der harten Stäbe zu erklären. Diesen Punkt hat Fromme⁴⁾ weiter erläutert.

d. Die sich aus dem Versuche ergebende *T.-E.H.*

1) Vgl. Wagner's chem. Technologie, 8. Aufl. p. 14—15. 29.

2) Pogg. Ann. LXXXIII. p. 469. 1851.

3) Mousson, N. Denkschr. der schweiz. Gesellsch. XIV, 8. p. 1—90. Chwolson (Mél. phys. de St.-Petersb. X, p. 379—417), hat dies nur dann bestätigt gefunden, wenn der käufliche (gezogene) Draht mit einem stark ausgeglühten verglichen wird. (Original nicht zugänglich; man vgl. Beibl. I. 6. p. 363. 1877).

4) Götting. Nachr. p. 157. 1876.

kann nur dann direct als Maass der Härte angesehen werden, wenn der untersuchte Stab eine über seine ganze Länge und seinen ganzen Querschnitt gleiche Härte besitzt. Dies ist annähernd bei dünnen Stäben der Fall. Bei dickeren Stäben, die man sich als aus conaxialen Schichten, deren Härte von aussen nach innen abnimmt, bestehend zu denken hat, ist also die durch den Versuch direct erhaltene *T.-E.H.*, da jede unendlich dünne Schicht eine ihrer Härte entsprechende *T.-E.H.* besitzt, von complicirter Natur.

Es müssen sogar im Innern eines dicken Stabes, dessen Endflächen eine verschiedene Temperatur haben, Thermoströme entstehen, welche sich im Stabe selbst schliessen. Der electricische Zustand des Innern lässt sich bequem veranschaulichen, indem man den von der wärmern zur kältern Endfläche stattfindenden Wärmestrom, als von einem thermoelectricischen begleitet¹⁾, darstellt. Man gelangt auf diese Weise zu Strömen, welche durch Taf. III Fig. 3 (Axendurchschnitt) angedeutet werden sollen. Wie man sieht, ist dieser Zustand dem eines Circularmagneten analog.

Um diese Frage zu prüfen, liess ich mir einen 5 cm langen, 3 cm dicken Stahlcylinder drehen und glashart machen. Derselbe wurde (Axe vertical) vor einer mit Spiegel versehenen Magnetnadel so aufgestellt, dass letztere ihre frühere Gleichgewichtslage genau beibehielt. Wenn man nun das eine Ende erwärmte oder erkältete, zeigten sich deutlich Ablenkungen nach der einen oder andern Seite, welche mit dem Temperaturunterschiede der Enden verschwanden. Da der Stab unmagnetisch war, glaube ich nicht, dass man diese Erscheinung auf Aenderung der magnetischen Vertheilung durch Temperatur zurückführen kann. Bezüglich der sich aus den Ablenkungen der Nadel ergebenden Stromrichtung im Innern des Cylinders gelangte man jedoch auf keine einfachen Beziehungen.²⁾

1) Pogg. Ann. CLVI. p. 801. 1875.

2) Nach b. lässt sich ein grösserer Werth der *T.-E.H.* an den

e. Nach c glaubte ich den grössern Werth der *T-E.H.* des harten Stabes dem relativ grossen Gehalte des letztern an gebundenem Kohlenstoff zuschreiben zu müssen. Dann müssen auch weiches Eisen und ausgeglühter Stahl sich thermoelectrisch sehr nahe stehen.¹⁾ Dass dies in der That der Fall, zeigt der für weiches Eisen gefundene Werth. (Vgl. VID) Hiermit stimmt auch ein aus den Versuchen von Kohlrausch und Ammann²⁾ zu entnehmender Werth, in Anbetracht der verschiedenen Umstände, hinreichend genau überein.

Hiergegen verhält sich, wie schon Joule³⁾ fand, gewöhnliches Gusseisen selbst gegen Kupfer stark negativ, also um so mehr gegen weichen Stahl. Diese Thatsache stimmt wieder mit dem grössern Gehalte des Gusseisens an gebundenem Kohlenstoff überein.⁴⁾

Die Minimalwerthe der *T-E.H.*, welche durch Ausglühen zu erhalten sind, sind also für verschiedene Stahl- und Stabeisensorten einander nahezu gleich, — hingegen differiren die Maximalwerthe dieser Grösse (durch Ablöschen erhalten) je nach der Zusammensetzung der Stahlsorte sehr bedeutend, und zwar mit dem Kohlenstoffgehalte zunehmend.

f. W. Thomson⁵⁾ hat nachgewiesen, dass in einem Thermoelemente, bestehend aus einem magnetischen und unmagnetischen Stahlstabe derselben Härte und Form,

Kanten des Cylinders, als auf der Oberfläche vermuthen. Selbst hier hat man es demnach schon mit Structurverschiedenheiten zu thun.

1) Nach G. Wiedemann, Galv. (2) I. p. 811, ist dagegen die thermoelectrische Kraft zwischen (hartem) Stahl und Eisen etwa 7mal so gross als zwischen Zink und Kupfer.

2) Pogg. Ann. CXLI. p. 459. 1870.

3) Phil. Mag. (4) XV. p. 588—39. 1857. (Original nicht zugänglich.)

4) Die kritische Frage, ob sich dem Obigen analog auch weisses Roheisen gegen graues negativ verhält, möge, da mir im Augenblicke ersteres Material nicht zu Gebote steht, späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

5) Phil. Trans. III. p. 722—727. 1856.

Thermoströme geweckt werden können. Letztere haben bei longitudinal magnetisirten Stäben die Richtung vom unmagnetischen durch warm zum magnetischen, bei transversal magnetischen Stäben vom transversal magnetischen durch warm zum weniger magnetischen, also auch vom transversal durch warm zum longitudinal magnetischen Stabe.

Um mich über die Grösse der etwa hier auftretenden *T.-E.H.* orientiren zu können, stellte ich folgende Versuche an. Ein weicher Stab (I, Reihe *B*) wurde in meinem Apparate in obiger Weise auf seine *T.-E.H.* geprüft. Man construirte aus fünfzehn, mit grosser Sorgfalt angestellten Beobachtungen die der Gleichung:

$$E_r = \alpha r - \beta r^2$$

entsprechenden Curve. Nun näherte ich dem Stabe einen grossen, 40-pfundigen Hufeisenmagnet so, dass die Pole des Magnets je einen Ballon berührten. Der Abstand zwischen den Magnetpolen und Enden des Stabes betrug also höchstens 5 cm. Man stellte eine zweite Beobachtungsreihe an. Die Curve der letzteren Beobachtungen fiel nun so nahe mit der der ersteren zusammen, dass nicht die Spur eines Einflusses zu erkennen war. Hieraus glaube ich, schliessen zu dürfen, dass die von Thomson entdeckten, vom magnetischen Unterschiede der Stahlstäbe herrührenden Thermoströme gegen die, welche durch Härteunterschied hervorgerufen werden können, zu vernachlässigen sind.

g. Die durch die Versuche von Fromme¹⁾ über den Einfluss der Härtung auf das specifische Gewicht des Stahls erhaltenen Zahlen harmoniften mit den meinigen mittelst der *T.-E.H.* gefundenen vollkommen. Fromme beschränkte seine Versuche (so viel ich ersehe) auf Stäbe, deren Durchmesser grösser als 2 mm und kleiner als 7 mm war.

1) Götting. Nachr. p. 1, 5, 7. 1876.

Seine Resultate sind aus folgender Tabelle zu ersehen, in der das Volumen des ausgeglühten Stabes Eins gesetzt ist.

	Volumen	Volumen- vergrößerung	T.-E. H.
Ausgeglüht	1,000	0,000	0,000 000
Blau angelassen . .	1,002	0,002	0,000 024
Gelb	1,005	0,005	0,000 042
Glashart	1,010	0,010	0,000 117

In der vierten Rubrik sind die für die Stäbe A, B, C, D der Reihe B. 2, (welche den Fromme'schen Stäben wohl ziemlich entsprechen werden) hinzugefügt. Der Parallelismus der Zahlen ist in Anbetracht der verschiedenen Umstände, unter welchen sie erhalten wurden, überraschend. Den grossen Unterschied zwischen gelb und glashart gegenüber den geringeren zwischen blau und gelb, ausgeglüht und blau möchte ich nochmals besonders hervorheben. Glasharte dicke Stäbe lassen sich daher lange vor dem Erscheinen der Oxydfarbe beträchtlich anlassen, ein Umstand, der auf den höchst unnatürlichen (gespannten) Zustand des glasharten dicken Stabes hinweist. Für die oben untersuchten dünneren Stäbe ist dies nur in geringerem Grade der Fall.

Auch das Resultat von Fromme, dass dünnere Stahlstäbe bei der Härtung eine grössere Abnahme des specifischen Gewichts erfahren als dickere, stimmt mit den § VII b angegebenen Folgerungen über die T.-E. H. dicker Stäbe.

VIII. Härte und specifischer Widerstand des Stahls.

Aus den für den specifischen Widerstand gefundenen Zahlen lassen sich dem vorigen Paragraphen analoge Folgerungen ziehen.

a. Der specifische Widerstand des Stahls wächst mit der Härte stetig an; b) der Maximalwerth des specifischen Widerstandes, welchen man einem Stahlstabe durch Härtung ertheilen kann, hängt

von der Dicke desselben ab (p. 399 bis 401, C, D, E¹⁾, §. VI.). c. Berechnet man das Verhältniss der Grössen ΔS_0 und $T \cdot E \cdot H$, so findet man: dass der Zuwachs des specifischen Widerstandes (ΔS_0) der $T \cdot E \cdot H$ angenähert proportional ist. Man kann allerdings diesen Satz nur als erste Annäherung betrachten. Bei den dickeren Stäben fällt der Werth des Factors $\frac{\Delta S_0}{T \cdot E \cdot H}$ zu gross aus, ein Umstand, der sich sehr leicht erklären lässt, da der beim Einschalten nicht zu vermeidende Uebergangswiderstand wegen der äusserst kleinen Widerstände der Stäbe relativ bedeutender sein muss. Auch bei den angelassenen Stäben stellt sich dieser Factor, wenn man von den weniger sicheren Bestimmungen für weiche Stäbe absieht, zu gross heraus. Bei Stäben der Reihe C war es nicht möglich, über den ganzen Stab die gleiche Glühfarbe zu erzielen. Die Enden blieben immer dunkler als die Mitte des Stabes. Da nun aber die $T \cdot E \cdot H$ hauptsächlich von den Enden, ΔS_0 hingegen von der mittlern Härte des ganzen Stabes abhängt, so hat man hier noch eine andere Ursache für einen zu grossen Werth des Verhältnisses $\frac{\Delta S_0}{T \cdot E \cdot H}$.²⁾ Die hierher gehörige Curve, Taf. III Fig. 5, bedarf keiner weitem Erklärung.

d. Besondere Erwähnung verdient noch das merkwürdige Resultat, dass man den specifischen Widerstand eines Stahlstabes durch Härtung fast bis auf das Drei-

1) Man findet hier wieder zwischen den Spiralen VI, VII, VIII, welche von demselben Durchmesser sind und in derselben Weise gehärtet wurden, eine gute Uebereinstimmung.

2) Bei der Bestimmung der $T \cdot E \cdot H$ weniger homogener Stäbe (z. B. derjenigen der Reihen C, B 2) muss man noch folgenden Umstand berücksichtigen. In den ersten Versuchen zur Bestimmung der Grösse E_z für einen bestimmten Stab kommen fast nur die Enden desselben in Betracht. Mit der Zeit hingegen stellt sich infolge der Wärmeleitung eine Temperaturgleichgewichtsvertheilung her, wodurch im Falle der Heterogenität der ganze Stab mehr oder weniger in Wirkung tritt.

fache vergrössern kann. Obgleich diese Angaben diejenigen von Mousson¹⁾ weit übersteigen (letzterer fand eine Vergrösserung von nur etwa 25%), glaube ich doch, da sich in meinen sämtlichen Versuchen keine einzige Ausnahme vorfand, daran festhalten zu müssen. Man vergl. § VI. E. p. 400.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass der Thermostrom im allgemeinen vom Stabe mit grösserem zum Stabe mit geringerem Widerstande geht. Hiervon zeigen sich in den Tabellen einige Ausnahmen. Eine nachträgliche directe Prüfung bezüglich der Stromrichtung bestätigte diesen Satz jedoch vollkommen.²⁾ Die in der Tabelle D zu findenden Ausnahmen sind daher Versuchsfehlern zuzuschreiben.

e. Wie die *T-E.H.*, so ist auch der specifische Widerstand des ausgeglühten Stahls dem des ausgeglühten Eisens nahezu gleich; jedoch ist der für das Verhältniss $\frac{AS_0}{T-E.H.}$ gefundene anomal kleine Werth *750 (vgl. Reihe D, weiches Eisen) wohl der Natur des Eisens zuzuschreiben. Mit Gusseisen stellte ich keine Versuche an.

IX. Anwendung des Vorhergehenden auf das magnetische Moment des permanenten Magnetismus.

Setzt man den Werth der *T-E.H.* glasharter Stäbe schlechtweg gleich $120:10^6$, den der gelb angelassenen gleich $40:10^6$, der blauen gleich $20:10^6$, trägt diese Grössen als

1) Physik (2) p. 308. Leider stand mir die Originalabhandlung (N. Denkschr. d. Schweiz. Ges. XIV. 8. p. 1—90.) nicht zu Gebote.

2) Dieser Satz hat vielleicht allgemeinere Bedeutung; z. B. fand Magnus gezogenen Stahl gegen weichen gewöhnlich positiv; Mousson entsprechend den specifischen Widerstand des letztern grösser. Thomson fand transversal magnetischen gegen unmagnetischen, diesen wieder gegen longitudinal magnetischen (harten?) Stahl positiv. Dem entsprechend fand Auerbach (Wied. Ann. V. p. 316. 1878), dass der Widerstand des harten Stahls vom Zustande des gesättigten Longitudinalmagnetismus zum Zustande des gesättigten Circulärmagnetismus stetig wächst.

Abscissen, die entsprechenden Momente des permanenten Magnetismus nach Ruths („in Millionen absoluten Maasses“) als Ordinaten auf, so erhält man für jedes Axenverhältniss der Stäbe je eine Curve, deren allgemeiner Verlauf in Taf. III Fig. 6 angedeutet ist. Einer jeden Curve ist das entsprechende Axenverhältniss beigefügt.

Bei den dünneren¹⁾ Stäben hat aber die *T.-E. H.* einen grösseren, bei den dickeren wahrscheinlich einen geringeren Werth als den oben angenommenen (120). Den oberen Curven kommt also wahrscheinlich eine stärkere Krümmung zu. Wenn man weiter, um den Einfluss der Structur zu eliminiren, mit möglichst dünnen (dünneren als 1 mm) Stäben arbeitet, so dürfte sich das Maximum des permanenten Magnetismus einfach als Function der *T.-E. H.* und des Axenverhältnisses darstellen lassen. Diesbezügliche Versuche hoffe ich bald nachfolgen lassen zu können.

X. Praktische Anwendung.

Aus obigen Tabellen geht hervor, dass die Stahlstäbe sich in zwei Classen theilen, von welchen die einen (härteren) gegen Kupfer electronegativ, die weicheren hingegen positiv sind. Bei den ersten ist der Werth der *T.-E. H.* also grösser als $107:10^6$, bei den zweiten kleiner. Ebenso liessen sich nun auch Legirungen ausfindig machen, die zur weiteren Eintheilung der Stäbe dienen könnten. Bequemer ist es jedoch, Stahlstäbe von bekannter *T.-E. H.* direct zu diesem Zwecke zu verwenden.

Wird ein Stab von bekannter Härte in zwei Theile gebrochen, werden die einen Enden der beiden Hälften mit den Drähten eines Galvanometers verbunden, und berührt

1) Ruths stellte seine Hauptversuche mit Stäben an, deren Länge 120 mm, deren Durchmesser jedoch der Reihe nach 1,7 mm, 2,4 mm, 2,9 mm, 3,8 mm, 4,9 mm, 5,9 mm betrug. Da ferner diese Versuche mit demselben Materiale, das ich benutzte, angestellt wurden, glaube ich, dass auch in diesen die Abhängigkeit der Härte von der Dicke einen Einfluss ausgeübt haben wird.

man nun mit den freien Enden (nennen wir sie T und t) eine zu prüfende, beliebig geformte Stahlmasse, erhitzt die Contactstelle T (z. B. mit einem feinen Dampfströme), so geht der Thermostrom, wenn die Stahlmasse in der Nähe des Endes T weicher ist als der Taststab, vom letztern zum erstern, im andern Falle in der umgekehrten Richtung. Es ist also hiermit die Möglichkeit geboten, beliebig geformte Stahlstücke ohne weiteres in Härteclassen einzutheilen. Zweckmässig wäre es, als Taststäbe solche anzuwenden, deren T - E - H . der Reihe nach von 10 zu 10 steigt.

Von der Anwendbarkeit überzeuete ich mich durch folgenden Versuch. Als Taststab diente der unter D angeführte Stab 7, als Galvanometer ein altes, jedoch sehr empfindliches Melloni'sches Instrument mit doppelt umwundener astatischer Nadel. Als Prüfungsmaterial wandte ich breite Uhrfedern an. Bei der Berührung erhielt man Ausschläge stark nach links, wenig nach links, stärker nach rechts, sehr stark nach rechts, je nachdem man die Uhrfeder im glasharten, hellgelb-, rothangelassenen oder ausgeglühten Zustande der Prüfung unterzog.

Eine ähnliche Methode liesse sich zur Prüfung von Stahl- oder Eisenmasse auf Homogenität anwenden, indem man als Taststab ein aus demselben Materiale geschnittenes Stäbchen gebrauchte.

Bei momentaner Erwärmung gilt das Resultat nur für die in nächster Nähe des heissern Endes (T) liegenden Theile der zu prüfenden Stahlmasse. Bei längerer Erwärmung kommen auch die zwischen den Tastenden liegenden entfernteren Theile zur Wirkung.

Ich erlaube mir schliesslich Hrn. Prof. Dr. F. Kohlrausch meinen verbindlichsten Dank für seine gütige Unterstützung mit Rath und That auszusprechen.

Physikalisches Laboratorium der Univ. Würzburg,
16. Febr. 1879.

III. Ueber das magnetische Verhalten des pulverförmigen Eisens; von A. v. Waltenhofen.

(Aus dem Sitzber. der k. k. Wien. Acad. d. Wiss. Bd. LXXIX. III. Abth. Jan. 1879 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Ausgehend von der Anschauung, welche die Magnetisirung als eine Drehung polarer Molecüle auffasst und daher als abhängig von der Beweglichkeit der Theilchen betrachtet, sowie im Hinblick auf das bekannte Verhalten von Eisenfeilspähnen in der Nähe von Magnetpolen, möchte man vielleicht wohl erwarten, dass ein Aggregat von feinen Eisenpartikeln eine raschere Zunahme des Magnetismus bei wachsender Stromstärke zeige, als ein gleichschwerer massiver Stab.

Ganz im Gegentheile haben meine früheren Untersuchungen¹⁾ zu dem Ergebnisse geführt, dass das electromagnetische Verhalten der aus dem weichsten Eisen hergestellten Feilspähne vielmehr demjenigen nahe kommt, welches ich an sehr harten Stahlstäben beobachtet habe.

Zur Erklärung dieses Resultats habe ich schon damals auf zwei Umstände hingewiesen, welche dabei in Betracht kommen dürften.

Erstens wird durch die Zertheilung des Eisens in kleine Partikel jene Wechselwirkung der polaren Molecüle grösstentheils aufgehoben, welche in der cohärenten Masse die magnetisirende Wirkung des Stromes unterstützt, indem sie die der unmittelbaren Action des Stromes entsprechende Drehung der Molecularmagnete weiter fortsetzt und somit das Auftreten einer stärkern magnetischen Erregung herbeiführt, als die Richtkraft des Stromes für sich allein hervorgebracht haben würde.

Zweitens ist nicht zu übersehen, dass ein Aggregat von Feilspähnen eine viel grössere Oberfläche darbietet, als eine zusammenhängende Eisenmasse, und dass diese

1) Wien. Ber. LXI. p. 786. 1870.

Oberfläche infolge der mechanischen Bearbeitung, durch welche eben die Feilspähne gewonnen wurden, auch nicht so weich sein kann wie ein Eisenstab aus gut ausgeglühtem Schmiedeeisen.

Welcher von beiden Umständen: die Disgregation oder die mechanische Bearbeitung der Eisenpartikel an dem beobachteten Verhalten den überwiegenden Antheil hat, habe ich damals nicht weiter untersucht.

Neuere Versuche mit chemisch reinem Eisenpulver, welches von Hrn. Prof. Gintl durch Reduction mittelst Wasserstoff dargestellt war, haben mich jedoch in den Stand gesetzt, diese Frage zur Entscheidung zu bringen. Hier ist nämlich der mögliche Einfluss einer mechanischen Bearbeitung vollständig ausgeschlossen.

Die drei untersuchten Proben pulverförmigen Eisens, welche im Folgenden mit A_1 , B_1 und C_1 bezeichnet werden sollen, befanden sich in wohlverschlossenen Glasröhren von 1 cm Weite und hatten im übrigen folgende Beschaffenheit:

Die Füllung des Rohres A_1 hatte eine Länge von 99 mm, wog 7,1503 g und war durch Zusammenklopfen verdichtet;

die Probe B_1 war ein lockeres Eisenpulver von 4,5805 g Gewicht und so angeordnet, dass es den 89 mm langen abgeschlossenen Raum der Röhre nur der Länge nach, aber nicht im vollen Querschnitte ausfüllte;

die Füllung des Rohres C_1 , 97 mm lang und 11,0944 g schwer, war ebenfalls locker, füllte aber doch auch den Querschnitt des abgeschlossenen Raumes fast vollständig aus. Die Proben A_1 und B_1 waren abgeseibtes Eisen, C_1 der zerriebene und geseibte Rest.

Die Röhren wurden so in die Magnetisirungsspirale eingelegt, dass die Mitte der Füllung in die Mitte der Spirale zu liegen kam.

Ich bediente mich auch bei dieser Arbeit, wie bei früheren ähnlichen Untersuchungen, des in meiner Ab-

handlung über das electromagnetische Verhalten des Stahles beschriebenen und abgebildeten Apparates.¹⁾ Oestlich und westlich von einer sehr sorgfältig gearbeiteten Messtischbusssole befindet sich je eine Drahtrolle, der sogenannten ersten Hauptlage entsprechend angeordnet. Eine von den beiden Drahtrollen dient als Magnetisirungsspirale²⁾, die andere als Compensationsspirale, so, dass die an der Bussole abgelesenen Ablenkungen von der in der Magnetisirungsspirale befindlichen Eisenmasse allein herrühren. Die Magnetisirungsspirale und ebenso die Compensationsspirale ist 91 mm lang, 30 mm weit und hat sechs Lagen von je 24 Windungen eines 3 mm dicken wohlisolirten Kupferdrahtes. Zwei Widerstandsscalen³⁾ und eine Tangentebusssole (sämmtliche Instrumente von Siemens und Halske) dienen zur Regulirung und Messung des von drei grossen Kohlenelementen gelieferten Batteriestromes. Die Magnetisirungen geschahen durch successive verstärkte Ströme, jedoch in der Art, dass der Strom während der ganzen Versuchsreihe niemals unterbrochen, und die Eisen-

1) Wien. Ber. XLVIII. p. 521. 1863; Pogg. Ann. CXXI. p. 431. 1864.

2) Die Distanz von der Mitte der Magnetisirungsspirale bis zur Drehungsaxe der Bussolennadel betrug bei den hier beschriebenen Versuchen 400 mm. — Der bei der Berechnung der magnetischen Momente zu Grunde gelegte Werth der erdmagnetischen Horizontalintensität im Versuchslocale (1,797) wurde durch Vergleichung mittelst des Weber'schen compensirten Magnetometers aus dem im eisenfreien Pavillon zu Prag beobachteten (1,956) abgeleitet.

3) Da der Gesamtwiderstand des Schliessungskreises mit Anschluss der Scalenwiderstände nur 0,24 Siemens'sche Einheiten betrug, so würde der Batteriestrom bei Einschaltung der kleinsten Scalenwiderstände eine nachtheilige Erwärmung der betreffenden Drahtspiralen bewirkt haben, wenn dieselben die gewöhnlichen Dimensionen gehabt hätten. Um eine solche Möglichkeit in diesem und ähnlichen Fällen von vornherein auszuschliessen, habe ich eine Widerstandsscala construiren lassen, welche die Widerstände 1,0, 0,5, 0,2, 0,2 und 0,1 (zusammen 2,0) enthaltend, aus Spiralen von sehr dickem Neusilberdrahte zusammengesetzt ist. Um die Widerstände über 2,0 herzustellen, war neben der besagten Scala noch eine zweite von gewöhnlicher Dimensionirung eingeschaltet.

masse vor Schluss des Stromes eingelegt und erst nach Oeffnung des Stroines entfernt wurde.¹⁾

Die mit A_1 , B_1 und C_1 bezeichneten Abtheilungen der nachstehenden Tabelle enthalten die Versuchsergebnisse mit den vorhin erwähnten Proben des pulverförmigen Eisens. Die Rubrik x gibt die Werthe der magnetisirenden Ströme, die Rubrik y jene der correspondirenden im Eisenpulver erregten Magnetismen. Die Zahl x bedeutet stets das magnetische Moment der Magnetisirungsspirale, und zwar (wie in meinen früheren Abhandlungen) in Millionen von absoluten Einheiten ausgedrückt. Zur Umrechnung auf die Jacobi'sche Stromeinheit müsste man diese Zahlen mit 3,2142 multipliciren. Die y bedeuten die gleichfalls in Millionen von absoluten Einheiten ausgedrückten magnetischen Momente des Eisens.

Um das Verhalten des pulverförmigen Eisens mit jenem des cohärenten Eisens und des Stahles vergleichen zu können, sind in die Tabelle auch noch folgende Zahlen aufgenommen worden.

Die Abtheilung A_2 enthält die magnetischen Momente (y), welche ein mit der pulverförmigen Eisenprobe A_1 gleichschwerer massiver Stab von gleicher Länge aus glas-hartem Wolframstahle bei Anwendung der angegebenen magnetisirenden Ströme angenommen haben würde. Ebenso enthalten die Abtheilungen B_2 und C_2 die analogen Daten für das electromagnetische Verhalten je eines mit den Eisenpulverproben B_1 und C_1 gleichschweren Stabes aus glas-hartem Wolframstahle. Endlich sind in den Abtheilungen A_3 , B_3 und C_3 die Magnetismen angegeben, welche drei mit den pulverförmigen Eisenproben A_1 , B_1 und C_1 annähernd²⁾ gleichschwer angefertigte massive Stäbe weichen Eisens

1) Diese Bedingungen habe ich zur möglichsten Vermeidung secundärer Wirkungen bei allen meinen electromagnetischen Untersuchungen beobachtet. Seither ist dies auch von anderen Experimentatoren berücksichtigt worden.

2) Die Gewichte von A_3 , B_3 und C_3 waren beziehungsweise 7,1206, 4,5079 und 11,1107 g.

unter der Einwirkung der angegebenen magnetisirenden Ströme angenommen haben.

Die auf massive Stahlstäbe bezüglichen Daten sind nicht unmittelbar beobachtet, sondern berechnet worden, was mit Hülfe der in meiner Abhandlung über das electro-magnetische Verhalten des Stahles mitgetheilten Magnetisirungsconstanten leicht und mit grosser Sicherheit geschehen konnte.¹⁾ Es ist nämlich zur Magnetisirung des pulverförmigen Eisens dieselbe Magnetisirungsspirale verwendet worden, deren ich mich bei meinen früheren electromagnetischen Untersuchungen zur Magnetisirung einer grossen Anzahl von Eisen- und Stahlstäben verschiedenen Gewichtes bedient hatte. Die bei diesen Versuchen vielfach erprobten empirischen Formeln gestatten daher für die von mir näher untersuchten Stahlsorten (z. B. für den hier in Vergleich gezogenen glasharten Wolframstahl) bei gegebenem Stabgewichte die Berechnung des einer gegebenen magnetisirenden Stromkraft entsprechenden magnetischen Momentes.

Dabei kommt allerdings die Beschränkung in Betracht, dass die aus meinen Versuchen abgeleitete empirische Formel nur bei Anwendung verhältnissmässig schwacher Ströme Geltung hat²⁾, weshalb die Magnetisirungen der glasharten Wolframstahlstäbe nur bis $x = 15$ berechnet worden sind, während bei der Magnetisirung des Eisenspulvers Ströme bis zu mehr als dreifacher Intensität zur Anwendung kamen. Die Magnetisirung gleichschwerer

1) Denselben Zweck könnte man auch, jedoch viel umständlicher und weniger genau, mit Benutzung der in meiner Abhandlung mitgetheilten Versuchsergebnisse durch graphische Interpolation erreichen, ein Verfahren, welches allenfalls zur Controle der von mir berechneten Zahlen für A_2 , B_2 und C_2 in einzelnen, beispielsweise ausgewählten Fällen dienen mag.

2) Nämlich nur so lange, als der im Stahlstabe erregte temporäre Magnetismus kleiner ist als etwa $\frac{1}{4}$ desjenigen, welcher der magnetischen Sättigung eines gleich schweren Eisenstabes entsprechen würde. Wien. Ber. XLVIII. p. 529 und die zweite folgende Anmerkung. 1863; Pogg. Ann. CXXI. p. 439 u. 443. 1864.

Eisenstäbe ist denn auch in der That bis $x = 50$ und darüber durchgeführt worden.

Wir lassen nun die Zusammenstellung der angeführten Resultate folgen:

I. Eisenpulver.

x	2,52	5,40	7,53	12,91	14,97	20,21	25,98	30,50	37,00	46,55	} A_1
y	0,20	0,40	0,60	0,95	1,15	1,41	1,61	1,71	2,21	2,71	
x	2,58	5,65	7,97	13,85	15,84	21,74	28,29	33,38	40,61	52,18	} B_1
y	0,20	0,25	0,40	0,60	0,70	0,80	1,00	1,20	1,41	1,61	
x	2,58	5,60	7,94	13,87	15,84	21,92	28,57	33,56	41,00	52,39	} C_1
y	0,22	0,60	0,77	1,30	1,61	2,01	2,51	2,78	3,27	3,87	

II. Gleichschwere Stahlstäbe.

x	3	6	9	12	15	} A_2
y	0,24	0,60	1,03	1,51	2,04	
x	3	6	9	12	15	} B_2
y	0,17	0,43	0,74	1,08	1,46	
x	3	6	9	12	15	} C_2
y	0,33	0,84	1,43	2,11	2,84	

III. Gleichschwere Eisenstäbe.

x	7,88	16,03	28,29	40,61	52,60	} A_3
y	5,48	8,35	10,01	10,87	11,53	
x	8,11	16,72	29,73	43,39	55,99	} B_3
y	4,30	5,88	6,77	7,51	7,96	
x	8,00	16,51	29,14	42,80	54,36	} C_3
y	7,21	12,60	15,50	17,31	18,43	

Zur bessern Uebersicht sind die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Beobachtungs- und Rechnungsergebnisse in Taf. III Fig. 7 auch graphisch dargestellt. Die auf das Eisenpulver C_1 und auf den Stahlstab B_2 bezüglichen Curven weichen bis zum Punkte S so wenig voneinander ab, dass die Curve B_2 gar nicht in die Zeichnung aufgenommen wurde. Auch sind aus demselben Grunde die Curven A_1 , B_1 , C_1 und A_2 nicht vom Anfangs-

punkte der Coordinaten aus, sondern erst von der Abscisse 3 an gezeichnet worden.¹⁾

Was sofort in die Augen fällt, sind die verhältnissmässig sehr geringen Magnetisirungen, welche das pulverförmige Eisen selbst bei Anwendung sehr starker Ströme angenommen hat. So sehen wir z. B. den Eisenstab B_3 durch den Strom $x = 50$ schon bis zu etwa 80 Procent seines Maximums²⁾ magnetisirt, während das gleichschwere Eisenpulver durch dieselbe magnetisirende Kraft erst so viel Magnetismus ($y = 1,54$) angenommen hat, als ein gleichschwerer Stab aus der härtesten bekannten Stahlsorte (nämlich aus glashartem Wolframstahle) schon bei einer ungefähr dreimal kleinern magnetisirenden Kraft erlangt haben würde.

In der That findet man, dass die magnetische Erregung des pulverförmigen Eisens selbst bei den stärksten magnetisirenden Kräften, welche bei diesen Versuchen zur Anwendung kamen, nahezu fünfmal geringer war, als die des cohärenten Eisens (nämlich die eines gleichschweren Eisenstabes) unter übrigens gleichen Umständen. Noch geringer erscheint die Magnetisirung des pulverförmigen Eisens im Vergleiche mit jener des cohärenten Eisens bei schwächeren Strömen. Bezeichnet man dieses Verhältniss für die drei untersuchten Eisenpulverproben beziehungsweise mit $\frac{A_3}{A_1}$, $\frac{B_3}{B_1}$, $\frac{C_3}{C_1}$, so findet man für dasselbe bei wachsender Stärke des magnetisirenden Stromes folgende Werthe³⁾:

1) Um die Ausdehnung der Zeichnung zu beschränken, ist der Maassstab für die Abscissen im Vergleiche mit jenem für die Ordinaten im Verhältnisse $\frac{2}{3}$ kleiner angenommen.

2) Vgl. meine Abhandlung: „Ueber die Grenzen der Magnetisirbarkeit“ u. s. w. Wien. Ber. LIX. p. 780. 1869; Pogg. Ann. CXXXVII. p. 518. 1869. — Unter allen daselbst angeführten Zahlen stimmen die aus meinen Versuchen herrührenden am genauesten mit dem Resultate, zu welchem Stefan (Wien. Ber. LXIX. p. 205. 1874) gelangt ist, überein.

3) Aus meinen Versuchsergebnissen durch graphische Interpolation ermittelt von meinem Assistenten Hrn. W. Peukert.

$x =$	10	20	30	40	45	50
$\frac{A_3}{A_1}$	7,72	6,32	5,94	4,59	4,31	—
$\frac{B_3}{B_1}$	9,24	8,22	6,35	5,21	5,18	4,90
$\frac{C_3}{C_1}$	8,89	7,08	6,00	5,28	5,07	4,82.

Ob diese stetig abnehmenden Zahlen die Einheit zur Grenze haben, d. h. ob jedem der Curvenpaare A_3 und A_1 , B_3 und B_1 und C_3 und C_1 je eine gemeinschaftliche Asymptote entspricht, ob also der Gewichtseinheit des pulverförmigen Eisens derselbe Grenzwert des Magnetismus zukommt, wie der des cohärenten Eisens (Stabeisens), — diese Frage lässt sich nach den vorliegenden Versuchen noch nicht mit einiger Sicherheit beantworten.

Denkt man sich die Magnetisirung als eine Drehung magnetischer Molecüle, so könnte die im Sinne dieser Hypothese a priori gegebene Antwort wohl kaum anders als dahin ausfallen, dass der temporäre Magnetismus des pulverförmigen Eisens keinen grössern, wohl aber vielleicht einen kleinern Grenzwert haben könne, als jener des Stabeisens. In der That habe ich denn auch für den Stahl ein solches Verhalten mit grosser Wahrscheinlichkeit bereits nachgewiesen, obgleich die bei den härteren Stahlsorten bisher erreichten Magnetisirungen noch nicht im Entferntesten eine Annäherung an eine magnetische Sättigung erkennen lassen.¹⁾

Betrachtet man jedoch das magnetische Verhalten des pulverförmigen Eisens, soweit es im Vergleiche mit jenem des Stabeisens bei meinen Versuchen bisher thatsächlich beobachtet worden ist, so macht sich vor allem, wie schon hervorgehoben wurde, die unter übrigens gleichen Umständen viel geringere Magnetisirung des pulverförmigen

1) Wien. Ber. XLVIII p. 534 und 535. 1863; Pogg. Ann. CXXI. p. 448. 1864. — Siehe ferner die Curve II auf der Figurentafel meiner Abhandlung „Electromagnetische Untersuchungen“ u. s. w. Wien. Ber. LXI. und die darauf bezüglichen Bemerkungen auf p. 787 derselben Abhandlung.

Eisens bemerkbar. Diese kann, da von einem Einflusse der mechanischen Bearbeitung wie bei den Feilspähnen¹⁾ hier nicht die Rede sein kann, offenbar nur dem Umstande zugeschrieben werden, dass das Eisenpulver ein Aggregat von Partikeln ist, deren Intervalle im Vergleiche mit jenen im Stabeisen sehr gross sind und daher die influenzirende Wechselwirkung der Theilchen, welche die vom magnetisirenden Strome herrührende Wirkung verstärkt, auf einen verschwindend kleinen Betrag herabsetzen, zumal diese Wirkung mit der dritten Potenz der Entfernung abnimmt.

Erwägt man nun weiterhin, dass die specifische Magnetisirung²⁾ des pulverförmigen Eisens selbst bei den stärksten von mir angewendeten Strömen höchstens ein Fünftel von jener des Stabeisens betrug, so ergibt sich die bemerkenswerthe Folgerung, dass das magnetische Moment, welches ein Eisenstab in einer Magnetisirungsspirale annimmt, grösstentheils von der magnetischen Wechselwirkung seiner Moleculé herrührt³⁾, deren unmittelbare Drehung durch den Strom für sich allein (d. h. ohne jene Wechselwirkung) nur einen kleinen Bruchtheil vom Gesamtbetrage des erregten Magnetismus ausmachen würde.

In der That wird ja durch einen ganz ähnlichen Vorgang dieser erregte Magnetismus noch weiter gesteigert, wenn man den magnetisirten Stab mit Vorlagen von weichem Eisen verankert, nur mit dem Unterschiede, dass es im letztern Falle die Molecularmagnete verschiedener

1) Siehe oben, p. 416.

2) Nämlich das durchschnittlich auf die Gewichtseinheit entfallende magnetische Moment.

3) Demnach erscheint auch von vornherein die Annahme begründet, dass es für die Tragkraft eines Electromagneten keineswegs gleichgültig sein kann, ob derselbe aus einem Stücke gefertigt ist, oder seine Schenkel durch ein angeschraubtes eisernes Querstück verbunden sind. Im erstern Falle wird die Tragkraft, unter übrigens gleichen Umständen, merklich grösser ausfallen müssen.

Eisenstücke, im erstern Falle aber nur die Molecularmagnete eines und desselben Eisenstückes sind, welche aufeinander wirken.¹⁾

Bei der Magnetisirung eines Eisenstabes kommen eben Molecularkräfte von zweifacher Art in Betracht. Erstens die Anziehungen, welche die Molecüle des Eisens als Massentheilchen aufeinander ausüben, und die ich im Folgenden kurzweg „Cohäsionskräfte“ nennen will. Zweitens die Kräfte, welche die Eisenmolecüle infolge ihrer magnetischen Polarität aufeinander ausüben, und welche wir die magnetischen Molecularkräfte nennen wollen.

Die Cohäsionskräfte erleiden²⁾ eine Arbeit, wenn der Stab magnetisirt wird, und infolge dessen eine Drehung der Molecüle stattfindet. Dieser Arbeit entspricht eine gewisse Summe von Spannkraften, welche ich die potentielle Energie der Torsion nennen will, zur Unterscheidung von dem gleichzeitig auftretenden magnetischen Potentiale. Die Torsionsarbeit sammt der zur Ueberwindung der innern Reibung erforderlichen Arbeit ist aber nur zum Theile eine Arbeit der äusseren magnetisirenden Kräfte; zum andern Theile (und, wie ich gezeigt habe, sogar zum grössern Theile) ist sie eine Arbeit der inneren magnetischen Kräfte, nämlich eben der magnetischen Molecularkräfte, infolge deren sich die längs der Axe des Stabes benachbarten Molecüle noch mehr axial richten, nachdem sie durch die Action einer äussern magnetisirenden Kraft in mehr oder weniger gleichsinnig polare Stellungen gebracht worden sind.

Umgekehrt erleiden die magnetischen Molecularkräfte eine Arbeit, wenn das magnetische Potential abnimmt, indem die äusseren magnetisirenden Kräfte abnehmen oder verschwinden.

Gleichzeitig verrichten die Cohäsionskräfte eine Arbeit, indem die potentielle Energie der Torsion abnimmt. Ein

1) Vgl. meine Abhandlung: „Ueber electromagnetische Tragkraft“; Wien. Ber. LXI. p. 750. 1870.

2) Clausius, mechanische Wärmetheorie I. p. 1 und 2. 1876.

Theil dieser Arbeit entspricht der Ueberwindung der magnetischen Molecularkräfte, welche der rückgängigen Bewegung der Molecüle entgegenwirken. Ein anderer Theil dieser Arbeit entspricht der Ueberwindung der innern Reibung bei dieser rückgängigen Bewegung. Ein dritter Antheil kann infolge von Inductionswirkungen als Stromarbeit auftreten.

Diese Vorgänge und die damit zusammenhängende Erscheinung der geringern magnetischen Erregung des pulverförmigen Eisens im Vergleiche mit dem Stabeisen bei gleichen magnetisirenden Kräften lassen sich durch folgenden einfachen Versuch veranschaulichen.

Die Nadel einer Bussole B_0 , welche zwischen zwei anderen, unmittelbar daneben aufgestellten Bussolen B_1 und B_2 sich befindet, erfährt von einem in der zweiten Hauptlage gegenüber gestellten Magnetstabe die wachsenden Ablenkungen β_3 , β_2 und β_1 , wenn der Magnetstab successive aus der Stellung III in die näheren Stellungen II und I gebracht wird.

Diese Ablenkungen β_3 , β_2 und β_1 sind infolge der Wechselwirkung der Bussolennadeln unter sich viel grösser (und wachsen auch rascher), als die Ablenkungen α_3 , α_2 und α_1 , welche man erhält, wenn die Bussolen B_1 und B_2 weiter oder ganz von B_0 entfernt werden, und der Magnetstab aus denselben Entfernungen wie vorhin auf die Bussole B_0 wirkt.

Bei diesen Versuchen stellen die Bussolennadeln die aufeinander wirkenden Molecularmagnete vor, die Richtkraft des Erdmagnetismus ersetzt hier jene der Cohäsionskräfte, der ablenkende Magnetstab vertritt die äussere magnetisirende Kraft, und die Reibung der Nadeln auf ihren Unterstützungspunkten die innere Reibung der Molecüle.

Die kleineren Ablenkungen α in dem Falle, wenn die Bussolen weiter auseinander gerückt sind, geben die erklärende Demonstration der geringern magnetischen Erregung des pulverförmigen Eisens.

Bemerkenswerth sind noch folgende Thatsachen:

Es ist bereits erwähnt worden, dass von den drei untersuchten Proben des pulverförmigen Eisens die mit A_1 bezeichnete ein durch Zusammenklopfen verdichtetes, die beiden anderen, B_1 und C_1 , aber ein lockeres Pulver waren.

Aus den angeführten Versuchsergebnissen ergibt sich nun, dass die durch einen bestimmten Strom bewirkte spezifische Magnetisirung für das lockere Eisenpulver (B_1 und C_1) kleiner ausfällt als für das verdichtete (A_1).¹⁾ — Man findet nämlich durch Interpolation z. B. für $x = 46,5$, beziehungsweise für A_1 , B_1 und C_1 die Momente $y = 2,70$, $y = 1,51$ und $y = 3,54$. Dividirt man dieselben durch die correspondirenden Gewichte 7,1503, 4,5805 und 11,0944 g der untersuchten Proben, so erhält man die Zahlen 0,3776, 0,3279 und 0,3191, oder in absoluten Einheiten per Milligramm mit Weglassung der Decimalen: 378, 328 und 319 als durchschnittliche Momente der Gewichtseinheit.

Die in diesen Zahlen ausgeprägte Abhängigkeit der spezifischen Magnetisirung von der Dichte des Eisenpulvers steht ebenfalls in Uebereinstimmung mit der aufgestellten Erklärung, welche das verschiedene Verhalten des pulverförmigen und des cohärenten Eisens auf die von der grössern oder geringern Disgregation der Molecüle abhängige magnetische Wechselwirkung derselben zurückführt.²⁾

1) Der Strom muss jedoch hinreichend stark sein, um eine mit entsprechendem Genauigkeitsgrade messbare Magnetisirung zu bewirken. Bei zu schwachen Magnetisirungen würden die hier in Rede stehenden Vergleichen, bei welchen es sich jedenfalls um verhältnissmässig kleine Differenzen handelt, mit Rücksicht auf die Fehlergrenzen unsicher ausfallen.

Ebenso sind geringe Aenderungen in der Dichte des Eisenpulvers von keinem erheblichen Einflusse. Nachdem die Probe A durch wiederholtes Zusammenklopfen noch weiter (etwa einer Volumenverkleinerung um $\frac{1}{20}$ entsprechend) verdichtet worden war, zeigte die neuerdings vorgenommene Untersuchung keine merkliche Veränderung des magnetischen Verhaltens.

2) Vgl. auch die Versuche von Börnstein. Pogg. Ann. CLIV. p. 336. 1875.

Die Red.

**IV. Experimentelle Bestimmung
von Lichtgeschwindigkeiten in Krystallen.
Zweite Mittheilung: Schiefe Schnitte in zwei-
axigen Krystallen; von W. Kohlrausch.**

In einer frühern Arbeit¹⁾ habe ich die Fresnel'sche Theorie der Lichtbrechung für optisch einaxige Krystalle allgemein und für die drei Hauptschnitte zweiaxiger Krystalle experimentell geprüft. Es sollen jetzt auch für zwei schiefe Schnitte eines Weinsäurekrystalles, deren Wellencurven damals nur graphisch²⁾ mitgetheilt wurden, die Beobachtungen mit der Theorie verglichen werden.

Die in Frage stehenden Schnitte sind beide nahezu senkrecht auf der Ebene der optischen Axen, also dem gewöhnlich sogenannten ersten Hauptschnitte. Ferner ist der eine Schnitt annähernd senkrecht, der andere parallel zu einer optischen Axe.

Zur bequemern Uebersicht des Folgenden wolle man im Auge behalten, dass die Weinsäure ein optisch positiver Krystall ist. Es enthält also die Halbirungslinie des spitzen Winkels der optischen Axen (die erste Mittellinie) die mittlere und die grösste Lichtgeschwindigkeit b und a , die Halbirungslinie des stumpfen Winkels der optischen Axen (die zweite Mittellinie) die mittlere und die kleinste Lichtgeschwindigkeit b und c , die Senkrechte auf der Ebene der optischen Axen die grösste und die kleinste a und c . Ich nenne, wohl dem gewöhnlichen Gebrauche entsprechend, die letztere Ebene ersten Hauptschnitt — er enthält den Kreis $v = b$ und das Oval mit den Halbaxen a und c ; — zweiten Hauptschnitt die Ebene, die den grössten Kreis und das kleinste Oval enthält und hier senkrecht auf der zweiten Mittellinie steht; dritten Hauptschnitt denjenigen mit kleinstem Kreise und grösstem Ovale, hier senkrecht auf der ersten Mittellinie.

1) Wied. Ann. VI. p. 86. 1879.

2) l. c. p. 109.

Wie in der frühern Arbeit, sei die erste Mittellinie als *Z-Axe*, die zweite als *X-Axe*, die auf der optischen Axenebene Senkrechte als *Y-Axe* angenommen. Da die Curven mit inconstantem Radius in den Hauptschnitten zweiaxiger Krystalle wie die des ersten Hauptschnittes in einaxigen Krystallen Ovale sind, so ergibt sich der Winkel χ , welchen die Schnittlinie unserer Beobachtungsebene und des ersten Hauptschnittes mit der *X-Axe* einschliesst, nach derselben Formel wie der Winkel ϑ auf p. 91 l. c. Der in den ersten Hauptschnitt fallende Radiusvector der einer Schlieffläche zukommenden Wellencurve, d. h. der grösste der innern, der kleinste der äussern Schnittcurve, wurde wie l. c. p. 99 beschrieben ermittelt. Von ihm aus werde der Winkel ψ , der die Lage der Radiivectoren in der Schlieffläche bestimmt, gezählt.

Würden nun die Schlieffebenen genau senkrecht auf dem ersten Hauptschnitte stehen, so müsste dem grössten Radiusvector der äussern und dem kleinsten der innern Curve derselbe Winkel $\psi = 90^\circ$ zukommen. Das ist nun bei keinem der beiden Schnitte der Fall. Aus dem Unterschiede σ von ψ für beide lässt sich jedoch die Lage des Schnittes bestimmen, denn es liegt das Maximum der äussern Curve auf dem Kreise $v = a$ des zweiten Hauptschnittes, das Minimum der innern Curve auf dem Kreise $v = c$ des dritten Hauptschnittes. Also ist aus dem Winkel σ , den die erwähnten Maxima und Minima einschliessen, und aus dem Winkel χ die Lage der Schlieffläche zu den drei Coordinatenaxen zu ermitteln, und aus ihr sind mit Hülfe von ψ die Richtungs-cosinus $\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$ einer jeden Beobachtungsrichtung zu berechnen.

Haben nämlich σ und χ die erwähnte Bedeutung, ist ω der Winkel, den der Radiusvector $\psi = 90^\circ$ einschliesst mit der Schnittlinie von Schlieffläche und zweitem Hauptschnitte, so ist:

$$\cos \omega = \frac{\sin \omega}{\sin \chi}$$

der Cosinus des Winkels, den dieselbe Schnittlinie mit der Z-Axe einschliesst. Sind ferner α und β die Winkel zwischen Schlißfläche und zweitem bezüglich erstem Hauptschnitte, so ist:

$$\cos \alpha = \frac{1}{\operatorname{tg} \sigma \operatorname{tg} \omega}, \quad \cos \beta = \cos \omega \sin \alpha.$$

Daraus ergibt sich der Winkel ε , den die Projection eines Radiusvectors $\psi = \psi$ auf den ersten Hauptschnitt einschliesst mit dem Radiusvector $\psi = 0$, aus der Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \cos \beta \operatorname{tg} \psi,$$

und schliesslich sind:

$$\cos \alpha = \frac{\cos(\chi + \varepsilon) \cos \psi}{\cos \varepsilon},$$

$$\cos \gamma = \frac{\sin(\chi + \varepsilon) \cos \psi}{\cos \varepsilon},$$

wodurch auch β gegeben ist. Somit ist die Lage jedes einzelnen Radiusvectors in seiner Schlißebene und in der Wellenfläche bestimmt.

Es handelt sich demnächst darum, wie der Radiusvector aus diesen Richtungscosinus am einfachsten zu berechnen ist. Ebenso wie der l. c. p. 110 angedeutete Weg, führt auch einerseits die Berechnung mit Hülfe des Constructionsellipsoides, andererseits die Auflösung der Wellenflächengleichung nach v und Bestimmung der Wurzeln auf directem Wege oder durch die Gräfe'sche Näherungsmethode auf sehr weitschweifige numerische Rechnungen. Es wurde deshalb folgender Weg zur Berechnung von v eingeschlagen. Jeder Radiusvector mit seinen Richtungscosinus wird in die Gleichung der Wellenfläche:

$$\frac{x^2}{v^2 - a^2} + \frac{y^2}{v^2 - b^2} + \frac{z^2}{v^2 - c^2} = 0,$$

oder einfacher in:

$$\frac{\cos^2 \alpha}{v^2 - a^2} + \frac{\cos^2 \beta}{v^2 - b^2} + \frac{\cos^2 \gamma}{v^2 - c^2} = 0$$

eingesetzt, so ergibt sich im allgemeinen, dem Beobachtungsfehler in v entsprechend, ein von Null verschiedener Werth Δf , aus welchem sich durch Differentiation der letzten Gleichung nach v der Fehler Δv ergibt als:

$$\Delta v = - \frac{\Delta f}{2v \left[\frac{\cos^2 \alpha}{(v^2 - a^2)^2} + \frac{\cos^2 \beta}{(v^2 - b^2)^2} + \frac{\cos^2 \gamma}{(v^2 - c^2)^2} \right]}$$

Durch Anbringung dieser Correction am beobachteten Radiusvector findet sich dann das für die Wellenfläche aus $\alpha\beta\gamma$ berechnete v .

Es zeigte sich nun, dass weder für die dem berechneten χ entsprechende Ebene, noch für irgend eine andere benachbarte Ebene genügende Uebereinstimmung aller beobachteten mit den berechneten Radiivectoren stattfand, d. h. dass wenn die Fresnel'sche Theorie der Wirklichkeit entspricht, an der Schliffebene Lichtgeschwindigkeiten beobachtet wurden, die nicht alle in dieser Ebene liegen. Es fragt sich also zunächst: was messen wir bei unserer Beobachtungsmethode an schiefen Schnitten?

Aus den Berechnungen der genannten ersten Arbeit geht hervor, dass die in den Hauptschnitten beobachteten Lichtgeschwindigkeiten Wellennormalen sind, d. h. Radiivectoren derjenigen Fläche, die gebildet wird von den Endpunkten sämmtlicher auf die Wellenebenen vom Erregungsmittelpunkte aus gefällten Normalen, und dass dieselben zugleich in der Beobachtungsrichtung selbst in der Wellenfläche vorhanden sind. Soeben wurde aber bemerkt, dass gerade letzteres bei den schiefen Schnitten nicht der Fall ist.

Nun liegt in den Hauptschnitten der specielle Fall vor, dass die Wellennormale und der ihr zugehörige Strahl¹⁾, die miteinander den Winkel δ bilden, beide in der Beob-

1) Unter Strahl die Gerade verstanden, welche den Schnittpunkt unendlich benachbarter Wellenebenen mit dem Schnittpunkte derselben Ebenen verbindet, nachdem sie sich eine gegebene Zeit hindurch fortgeschoben haben.

achtungsebene liegen, während die den Strahlen der schiefen Schnitte zugehörigen Wellennormalen im allgemeinen ausserhalb derselben liegen. Da also die beobachteten Lichtgeschwindigkeiten weder als Strahlen noch als Wellennormalen in den untersuchten schiefen Schnitten vorhanden sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass sie die Wellennormalen zu den in der Beobachtungsebene gelegenen Strahlen sind, aber beobachtet in einer Richtung, welche man durch Projection der beobachteten Normalen auf die Beobachtungsebene erhält; nur dann ist es verständlich, dass bei den Hauptschnitten der Winkel δ keine Rolle spielt, denn für diese fällt die Wellennormale mit ihrer Projection auf die Beobachtungsebene zusammen.

Nennen wir demnach die im Vorigen aus $\alpha\beta\gamma$ berechneten Radiivectoren v_n , die beobachteten Lichtgeschwindigkeiten v_n und lassen letzteren die Richtungscosinus $\cos \alpha_n$, $\cos \beta_n$, $\cos \gamma_n$ zukommen. Es seien ferner xyz die Coordinaten des Punktes, in dem die Wellennormale v_n die Wellenfläche trifft, $\xi\eta\zeta$ die Coordinaten des Schnittpunktes von Wellenebene und zugehörigem Strahle, so ist:

$$\operatorname{tg}^2 \delta = \frac{R^2}{v^2},$$

wenn R der Abstand des Punktes xyz von $\xi\eta\zeta$, d. h. wenn:

$$R^2 = (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2 \text{ ist.}$$

Da nun, wie bekannt, die Gleichungen bestehen:

$$(x - \xi)^2 = \frac{x^2}{(v^2 - a^2)^2} R^1 \text{ u. s. w.,}$$

so kann auch gesetzt werden:

$$R^2 = \frac{1}{\frac{x^2}{(v^2 - a^2)^2} + \frac{y^2}{(v^2 - b^2)^2} + \frac{z^2}{(v^2 - c^2)^2}}.$$

Der Strahl $\xi\eta\zeta$ liege in unserer Beobachtungsebene, P sei die Normale vom Punkte xyz auf diese Ebene, R und P mögen mit der $X-Y-Z$ -Axe bezüglich die Winkel $u\ v\ w$ und $p\ q\ r$ bilden, $a'\ b'\ c'$ seien die Projectionen von R auf die YZ -, ZX - und XY -Ebene und Θ der Winkel

zwischen der Normalen v_n und ihrer Projection auf die Beobachtungsebene. Dann ist:

$$\sin^2 u = \frac{a'^2}{R^2} = \frac{(y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2}{R^2} = \frac{\frac{y^2}{(v^2 - b^2)^2} + \frac{z^2}{(v^2 - c^2)^2}}{\frac{x^2}{(v^2 - a^2)^2} + \frac{y^2}{(v^2 - b^2)^2} + \frac{z^2}{(v^2 - c^2)^2}},$$

und analog finden sich $\sin v$ und $\sin w$.

Da nun ferner hinreichend nahe:

$$p = 90^\circ - \chi; \quad q = 90^\circ; \quad r = \chi$$

ist, so ist der Winkel zwischen R und P gegeben durch die Gleichung:

$$\cos(\widehat{RP}) = \cos u \sin \chi + \cos w \cos \chi.$$

Ohne die Grenzen der verlangten Genauigkeit zu überschreiten, dürfen wir, da δ meist kleiner als 2° ist, den Werth von 4° aber nie überschreitet, setzen:

$$\delta : \Theta = R : P = 1 : \cos(\widehat{RP}).$$

Somit ergibt sich der in Frage kommende Winkel Θ , den die beobachtete Wellennormale mit der Beobachtungsebene einschliesst, durch die Beziehung:

$$\Theta = \delta \cos(\widehat{RP}).$$

Es wurde demnach der in der Projection der Normale auf die Beobachtungsebene gelegene Radiusvector v , nach der p. 430 angegebenen Methode berechnet, und statt mit Hülfe von $\alpha\beta\gamma$ und Θ die gesuchte Wellennormale v_n aus ihren Richtungs cosinus $\cos \alpha_n \dots$ und der Wellenflächengleichung ebenso zu ermitteln, mit, wie die Ausrechnung und Vergleichung für einzelne Radiivectoren ergab, genügender Genauigkeit v , multiplicirt mit $\cos \Theta$, der beobachteten Wellennormale v_n gleichgesetzt. Dabei wurde in der Berechnung von Θ auch unbedenklich davon abgesehen, dass die $\alpha\beta\gamma$ nicht streng genommen auch für v_n gelten, und dass der Winkel Θ für einen Radiusvector gilt, dem statt des Winkels ψ in der Beobachtungsebene der Winkel $\psi + \alpha$ zukommt, wo:

$$\sin \alpha = \sin \delta \sin(\widehat{RP})$$

ist, denn α ist klein, solange Θ verhältnissmässig wesentlich von der Einheit verschieden ist.

Die Methode der Berechnung von v , hat den einen Uebelstand, dass, sobald v_n sehr nahe gleich a , b oder c wird, und zugleich bezüglich $\cos^2 \alpha$, $\cos^2 \beta$, $\cos^2 \gamma$ sehr klein werden, ein unbedeutender Fehler von v_n bedeutende Ungenauigkeit der Berechnung hervorrufen kann. Es wurde in diesen Fällen stets das berechnete v , noch einmal in die Gleichung der Wellenfläche eingesetzt und zwischen den beiden Werthen von Δf für $\Delta f = 0$ interpolirt.

In den folgenden Tabellen sind Beobachtung und Berechnung zusammengestellt, und es enthält die erste Spalte die laufende Nummer der Beobachtung, die zweite den

Weinsäure \perp Axe								
Nr.	ψ	Innere Curve				Aeusserer Curve		
		Radiivectoren		Fehler in %	Rad. in d. Beob. eb.	Radiivectoren		Fehler in %
		beob.	ber.			beob.	ber.	
1	85 59	6,2310	6,2306	+ 0,006	6,2306	6,6893	6,6893	$\pm 0,000$
2	84,66	6,2319	6,2309	+ 16	6,2311	6,6893	6,6892	+ 02
3	74,41	6,2389	6,2386	+ 05	6,2391	6,6816	6,6827	- 16
4	64,16	6,2530	6,2522	+ 13	6,2535	6,6702	6,6694	+ 12
5	53,91	6,2702	6,2719	- 27	6,2739	6,6510	6,6504	+ 09
6	44,41	6,2938	6,2945	- 01	6,2979	6,6280	6,6278	+ 03
7	33,66	6,3228	6,3239	- 18	6,3291	6,5977	6,5980	- 05
8	24,66	6,3499	6,3501	- 03	6,3572	6,5714	6,5706	+ 12
9	14,66	6,3776	6,3771	+ 08	6,3874	6,5409	6,5411	- 03
10	3,66	6,3948	6,3954	- 10	6,4098	6,5169	6,5174	- 08
11	5,34	6,3934	6,3935	- 02	6,4073	6,5193	6,5199	- 09
12	15,19	6,3743	6,3744	- 02	6,3845	6,5417	6,5420	- 05
13	25,09	6,3475	6,3469	+ 10	6,3540	6,5698	6,5713	- 23
14	35,09	6,3189	6,3177	+ 19	6,3227	6,6016	6,6012	+ 06
15	45,34	6,2904	6,2900	+ 02	6,2934	6,6284	6,6291	- 11
16	55,34	6,2679	6,2670	+ 14	6,2690	6,6527	6,6523	+ 06
17	65,19	6,2501	6,2490	+ 18	6,2502	6,6698	6,6701	- 04
18	75,46	6,2378	6,2365	+ 21	6,2369	6,6833	6,6829	+ 06
19	85,84	6,2319	6,2306	+ 0,021	6,2306	6,6897	6,6892	+ 0,007

$$\chi = 38,48^\circ, \quad \sigma = 0,9^\circ, \quad w = 0,3^\circ, \quad b = 89,59^\circ.$$

Nr.	ψ	Weinsäure in Axe					
		Innere Curve			Äussere Curve		
		Radiivectoren		Fehler in ‰	Radiivectoren		Fehler in ‰
		beob.	ber.		beob.	ber.	
1	2,12	6,5006	6,4992	+ 0,012	6,5203	6,5230	- 0,042
2	3,38	6,4970	6,4990	- 31	6,5272	6,5277	- 08
3	8,13	6,4784	6,4805	- 33	6,5442	6,5450	- 12
4	18,13	6,4390	6,4402	- 19	6,5782	6,5798	- 25
5	28,38	6,3997	6,3965	+ 50	6,6103	6,6106	- 05
6	38,38	6,3589	6,3560	+ 46	6,6347	6,6356	- 14
7	48,13	6,3214	6,3186	+ 46	6,6547	6,6553	- 09
8	58,38	6,2877	6,2837	+ 64	6,6695	6,6719	- 36
9	67,88	6,2615	6,2573	+ 67	6,6833	6,6818	+ 22
10	78,13	6,2438	6,2395	+ 69	6,6888	6,6883	+ 08
11	88,13	6,2345	6,2303	+ 68	6,6905	6,6900	+ 08
12	81,87	—	—	—	6,6896	6,6892	+ 06
13	72,62	6,2460	6,2437	+ 37	6,6821	6,6827	- 09
14	61,87	6,2669	6,2673	- 06	6,6721	6,6719	+ 03
15	52,12	6,2984	6,2978	+ 10	6,6567	6,6580	- 20
16	41,72	6,3368	6,3372	- 06	6,6396	6,6387	+ 14
17	32,57	6,3741	6,3740	+ 02	6,6162	6,6176	- 21
18	22,07	6,4195	6,4198	- 05	6,5857	6,5890	- 60
19	12,37	6,4606	6,4617	- 17	6,5569	6,5586	- 26
20	7,17	6,4832	6,4837	- 08	6,5390	6,5413	- 35
21	1,97	6,4994	6,4996	- 03	6,5218	6,5221	- 05
22	0,38	6,5034	6,5037	- 05	6,5160	6,5160	± 0,000

$$\chi = 51,95^{\circ}, \quad \sigma = 3,10^{\circ}, \quad w = 1,22^{\circ}, \quad b = 88,66^{\circ}.$$

Winkel ψ , der für innere und äussere Curve gemeinsam gilt. Für die innere sowohl wie für die äussere Curve gibt die erste und zweite Spalte die beobachteten und die berechneten Radiivectoren, die dritte den Fehler der beobachteten gegen die berechneten Werthe, in Procenten derselben ausgedrückt.

Um die Grösse der Abweichung der für die Beobachtungsebene selbst berechneten Radiivectoren von den beobachteten zu zeigen, sind in der Tabelle „Weinsäure \perp Axe“ in der vierten Spalte der innern Curve die ersteren Werthe angeführt. Unter jeder Tabelle sind die die

Lage des Schnittes bestimmenden Winkel χ , σ , w und b angegeben.

Bei Nr. 11 der Tabelle „Weinsäure in Axe“ und Nr. 19 der Tabelle „Weinsäure \perp Axe“ wurde v_s , da bei ψ nahezu gleich 90° die Rechnungsmethode keine brauchbaren Resultate lieferte, aus den bekannten Radiivectoren des zweiten und dritten Hauptschnittes interpolirt. Bei „Weinsäure in Axe“ innere Curve Nr. 12 ist wahrscheinlich ein Beobachtungsfehler untergelaufen, da der beobachtete Radiusvector unmöglich an dieser Stelle liegen kann.

Vergleichen wir schliesslich die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung für die schiefen Schnitte mit der für die Hauptschnitte, so ergab sich bei letzteren ein wahrscheinlicher Fehler von $0,02\%$, während er sich hier zu $0,017\%$ berechnet.

Das Resultat der Messungen lässt sich demnach dahin zusammenfassen, dass auf Grund der vorstehenden Ueberlegungen und Rechnungen, von denen die der ersten Mittheilung specielle und einfachere Fälle waren, auch für die schiefen Schnitte optisch zweiaxiger Krystalle die Fresnel'sche Theorie der Lichtbewegung in Krystallen mit der Beobachtung durchweg in Einklang gefunden wurde.

Strassburg i/E., März 1879.

V. Ueber das Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeiten; von W. Beetz.

Die Ergebnisse der Untersuchungen, welche bisher mit grossem Aufwande von Sorgfalt über das Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeiten angestellt worden sind ¹⁾,

1) Pogg. Ann. CXXXIV. p. 618. 1868. Phil. Mag. (4) XXXV. p. 283 u. XXXVII. p. 468. 1868 u. 69. Phil. Trans. CLIX. 2. p. 637. 1870. Lundquist, Undersökning af några vätskors lednings-

stimmen noch so wenig untereinander überein, dass wir nicht einmal die Reihenfolge, in welcher sich die Flüssigkeiten, von den besseren zu den schlechteren Leitern übergehend, ordnen lassen, mit Sicherheit kennen. Ein und dieselbe Lösung erscheint nach der einen Angabe als besserer, nach der andern als schlechterer Leiter als das Wasser. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, nicht sowohl neue Zahlen beizubringen für die absolute Leitungsfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten, als vielmehr die Umstände aufzusuchen, welche auf das Leitungsvermögen von Einfluss sind, und die Richtung kennen zu lernen, in welcher dasselbe durch diese Umstände verändert wird. Zu diesem Zwecke war es vor allen Dingen nöthig, eine grössere Zahl von Flüssigkeiten der Untersuchung zu unterwerfen, und dazu schien mir ein Apparat ganz geeignet, den Kundt angewandt hat, um durch einen Vorlesungsversuch die Unterschiede im Leitungsvermögen verschiedener Gase nachzuweisen.¹⁾ Der Apparat (Taf. III Fig. 8) besteht aus einem Reagenzglase, welches von einem zweiten, an dasselbe angeschmolzten Rohre nahe umschlossen ist, sodass der Abstand der beiden Rohre voneinander nur etwa 2 mm beträgt. Dieser Zwischenraum wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zu einer Marke *m* gefüllt; in das innere Glas wurde eine stets gleiche Quecksilbermasse gegeben und in diese das Gefäss eines in Zehntelgrade getheilten Thermometers gesenkt, welches durch einen Kork in der Rohrmündung befestigt war. Nun wurde der untere Theil des Apparates bis zur Höhe *ww* in ein bis zu einer bestimmten Temperatur erkaltetes oder erwärmtes Wasserbad getaucht und darin gelassen, bis das Thermometer eine bestimmte Temperatur anzeigte; dann wurde er aus diesem Bade in ein anderes von 20° gebracht, und wurden nach einer Secundenschlaguhr die Zeiten notirt, zu welchen das Thermometer eine Tempera-

vörmåga för Vårme. Upsala 1869: Monit. scient. 1871 p. 500. Pogg. Ann. CLIII. p. 481. 1874.

1) Wied. Ann. II. p. 384. 1877.

turerhöhung oder Erniedrigung um je 2° anzeigte. Aus dem Gange des Erwärmens oder Erkaltens wurde ein relatives Maass für das Leistungsvermögen der dünnen Flüssigkeitsschicht gewonnen. Die Methode ist also im ganzen die gleiche wie die, welche zuerst Narr, dann Stefan zur Untersuchung des Leistungsvermögens der Gase, und Winkelmann zur Untersuchung des Leistungsvermögens der Flüssigkeiten anwandten, nur erlaubt sie keine absoluten Bestimmungen, weil die Dimensionen des Apparates nicht genau angegeben werden können, auch ist die Verbindung zwischen dem äussern und dem innern Rohre durch einen ziemlich guten Wärmeleiter, das Glas, hergestellt, freilich in ziemlich grossem Abstände von der leitenden Flüssigkeit. Dagegen gestattet der Apparat die Untersuchung aller Flüssigkeiten, welche das Glas nicht angreifen, und ist überhaupt ungemein leicht zu handhaben. Kundt hat schon bemerkt, dass auf einen störenden Einfluss der Strömungen in den dünnen Schichten nicht zu rechnen sei, und dass ebenso wenig die Strahlung eine bedeutende Rolle spiele. Meine Versuche zeigen, dass das für Gase Ausgesprochene sich auch für Flüssigkeiten hinreichend bewährt; dagegen liegt eine Fehlerquelle in der Wärmeleitung, welche zwischen dem innern und äussern Glasrohre durch die Substanz des Glases selbst stattfindet, und in der Erwärmung oder Erkaltung des aus dem Bade herausragenden Röhrentheiles. Diese Fehler, von deren Einfluss Vorversuche mit leerem Apparate ein ungefähres Bild geben, sind indess wieder gleichgültig, wenn es sich nicht um die Herstellung absoluter Werthe, sondern um die Lösung der oben gestellten Aufgabe handelt. Alle Beobachtungen wurden bei einer Lufttemperatur, welche zwischen $19,5^{\circ}$ und $20,5^{\circ}$ lag, angestellt. Durch Oeffnen und Schliessen der Heizklappen, der Fenster, der lichtdichten Läden, Anzünden oder Auslöschen der Gasflammen gelang es mir, die Temperatur immer sehr nahe an 20° zu halten. Wenn einmal die oben bezeichneten Grenzen nicht eingehalten wurden, so ist die Versuchsreihe nicht

mit aufgenommen worden. Das Kühl- (oder Wärm-) Wasser wurde nicht bewegt. Es ist richtig, dass sich in ruhendem Wasser eine Schicht um den Apparat bildet, welche eine etwas höhere Temperatur annimmt. Das drückt sich auch deutlich in den Versuchen aus. Ich benutze aber die der schliesslichen Temperatur 20° nahe liegenden Temperaturen gar nicht mehr, sodass innerhalb der Grenzen, die in Betracht zu ziehen sind, jener nachtheilige Einfluss nicht bemerkbar ist. Durch Eintauchen in schmelzendes Eis, welches Narr¹⁾ bei seinen Versuchen über die Wärmetfortpflanzung in Gasen anwandte, gelang es mir durchaus nicht, ganz übereinstimmende Resultate zu erhalten; das ist auch ganz begreiflich, denn nur da, wo ein festes Eisstück das Glasrohr berührt, wird dessen Wärme sofort zum Schmelzen von Eis verbraucht, wo aber Eiswasser an das Rohr grenzt, da wird dasselbe ebenfalls dem Rohre nicht sofort alle Wärme entziehen. Eine Rührvorrichtung, wie sie Winkelmann anwandte, ist also durchaus angezeigt, wenn man die Rohrwand bis zuletzt auf der gleichen Temperatur halten will. Ich habe auch versucht, statt des Kühlwassers Quecksilber anzuwenden, und zwar mit sehr gutem Erfolge, aber die Handhabung des Apparates wurde dadurch sehr erschwert, und während ich mir sehr leicht Wasser von genau 20° verschaffen konnte, war es für Quecksilber sehr schwer, diese Temperatur festzuhalten.

Das Füllen des Apparates bis zur Marke geschah ebenfalls stets zwischen $19,5^{\circ}$ und $20,5^{\circ}$. Die Genauigkeit, mit der die Füllung vor sich geht, prüfte ich, indem ich den Apparat leer und dann mit einer Reihe von Flüssigkeiten, deren specifisches Gewicht zwischen denselben Temperaturgrenzen bestimmt war, gefüllt wägte. Das aus dieser Wägung im Vergleiche mit der Wägung des mit Wasser gefüllten Apparates berechnete specifische Gewicht stimmt gut mit dem mittelst der Mohr'schen Waage gefundenen überein. Es war beispielsweise das specifische Gewicht für:

1) Pogg. Ann. CXLII. p. 123. 1871.

	durch die Mohr'sche Waage	durch Wägung des Apparates
Alkohol	0,804	0,809
Glycerin	1,228	1,226
Kochsalzlösung . . .	1,190	1,188
Chlorzinklösung . .	1,398	1,390

Beim Erwärmen oder Erkalten wird das Volumen der Flüssigkeit verändert. Für die relativen Versuche kommen aber nur die Unterschiede der Ausdehnung der verschiedenen Flüssigkeiten in Betracht, und es zeigte sich, dass absichtlich hervorgebrachte Unterschiede in diesem Betrage keinen merklichen Einfluss auf den Gang der Versuche hatten.

Die Messungen, welche ich angestellt habe, zerfallen in zwei Gruppen, welche in den Tabellen I und II mitgetheilt sind. Die erste Gruppe enthält Versuche bei Temperaturen unter, die zweite bei Temperaturen über 20° . Bei der ersten wurde der Apparat in schmelzendes Eis gebracht, bis 1° abgekühlt, ausgehoben, sorgfältig abgetrocknet und in dem Augenblicke, in welchem das Thermometer 2° zeigte, in das Wasser von 20° gebracht. Dieses Wasser hatte immer dieselbe Höhe, da es schon vor dem Eintauchen des Apparates sein geräumiges Gefäß bis zum Rande anfüllte und beim Eintauchen überfließen musste. Bei der zweiten Gruppe wurde der Apparat in einem Wasserbade von 50° bis 45° erwärmt, ausgehoben, abgetrocknet und bei 44° in das Kühlwasser von 20° gebracht. Mit derselben Flüssigkeit, selbst bei erneuerter Füllung des Apparates, angestellte Messungen ergeben eine oft vollkommene Uebereinstimmung im Gange der Erwärmung oder Abkühlung. Abweichungen fanden besonders bei Salzlösungen statt, und ich habe bemerkt, dass sich frisch bereitete Lösungen, selbst wenn sie zuvor filtrirt waren, immer etwas anders verhielten, wie ältere Lösungen; eine Bemerkung, die ich an einem andern Orte auch schon in

Bezug auf das electriche Leitungsvermögen von Salzlösungen gemacht habe.¹⁾

Vorläufige Versuche zeigten, dass der Anfang des Temperaturganges ein scheinbar gesetzloser war, was sehr natürlich ist, da in dieser ersten Periode der Gang des Erwärms oder Erkaltens vor allem von der specifischen Wärme der Flüssigkeiten abhängig ist. Die Curven, durch welche ich den Temperaturgang darstellte, zeigten in der ersten Gruppe ein zu steiles Ansteigen bis 4° , in der zweiten bis 38° . Ich habe deshalb erst von diesen Temperaturen, von denen an der Gang der Erwärmung oder Abkühlung ein stationärer war, die Zählung begonnen. Die so gewonnenen Zahlen sind in die Tabellen eingetragen, und zwar enthält die Spalte θ die Temperaturen, sodass also für Tabelle I die Anfangstemperatur $= 4^{\circ}$, für Tabelle II aber $= 38^{\circ}$ ist. Die Zählung wurde in der ersten Gruppe bis 16° , in der zweiten bis 26° fortgesetzt, d. h. beidemal um 12° . Die Beobachtungen für 30° fehlen, weil der Kork den betreffenden Theilstrich des Thermometers deckte. Die Spalte t enthält die Zahl der Sekunden, um welche die einzelnen Temperaturen später beobachtet wurden, als die Anfangstemperatur.

Weiter habe ich den Tabellen noch eine Spalte hinzugefügt. Es ist nämlich aus den aufgeführten Beobachtungen die Abkühlungs- (bez. Erwärmungs-) Geschwindigkeit v nach dem Abkühlungsgesetze:

$$v = \frac{\log \text{nat} \frac{\tau_0}{\tau}}{t}$$

berechnet, wo τ_0 der (negative oder positive) Temperaturüberschuss des Thermometers über die Temperatur des Wärm- (oder Kühl-) Wassers beim Beginne der Zählung, und τ der Ueberschuss zur Zeit t ist. Entsprechend dem von Winkelmann in seine Tabellen aufgenommenen relativen Maasse für v habe ich auch für meine Versuche:

1) Wied. Ann. VII. p. 66. 1879.

$$v \log e = \frac{\log x_0 - \log x}{t}$$

berechnet, diesen Ausdruck mit $10^{-5} \cdot c$ bezeichnet und die Werthe von c in die Tabelle eingetragen. Beide Tabellen beginnen mit den extremen Messungen am leeren (mit Luft gefüllten) und an dem mit Quecksilber gefüllten Apparate.

Tabelle I.

θ	t	c	t	c	t	c	t	c
Luft					Quecksilber			
6	63	92	60	96	5	1160	5	1160
8	130	96	129	98	11	1135	10,5	1189
10	212	97	212	97	17	1201	19,5	1047
12	311	97	312	97	30	1009	30	1009
14	442	97	444	96	44	970	44	970
16	634	95	637	94	65	926	65	926
Wasser								
6	14	414	15	387	14	414	15	387
8	30	416	30,5	409	30	416	30	416
10	49	416	49,5	412	50	408	49	416
12	73,5	414	72,5	415	72	418	72,5	415
14	104	410	104	410	103	413	104	410
16	153	393	153	393	152	396	153	398
Schwefelsäure (1,806)					Glycerin (1,228)			
6	16	362	16	362	18	321	18	321
8	34	367	34	367	37	338	37	338
10	54	378	54	378	60	340	60	340
12	79	381	79	381	88	342	88	342
14	112,5	378	113	377	126	338	125	340
16	164	366	164	366	185	326	185	326
Schwefelkohlenstoff (1,272)					Chloroform (1,488)			
6	11,5	504	11	527	12	483	12	483
8	24,5	509	24,5	509	26	480	26,5	471
10	38,5	514	39	502	42	486	42,5	480
12	57,5	523	58	519	64	470	65	468
14	82,5	516	83	513	94	450	95	448
16	123,5	488	124	485	142	424	143	421
Alkohol (0,804)					Aether (0,724)			
6	17,5	332	18	321	14	414	14,5	400
8	36	359	36	359	28	444	28	444
10	57	358	57	358	43	474	43,5	466
12	83	362	83	362	63	478	63	478
14	118	361	118	361	91	468	91	468
16	174	346	174	346	135	453	135	453

(Tabelle I Fortsetzung.)

θ	t	c	t	c	t	c	t	c
Benzin (0,691)					Olivenöl (0,915)			
6	15	387	15	387	22	264	22	264
8	31	403	30	416	47	266	47	266
10	50	408	49	416	75	273	76	268
12	74	406	72	418	111	271	112	269
14	107	398	105	405	159	268	160	265
16	163	363	160	376	233	258	235	256
Natriumchlorid in Wasser (1,110)					Natriumchlorid in Wasser (1,200)			
6	14	414	14	414	14	414	13,5	429
8	30	416	30	416	29	430	29	430
10	48	423	47	433	46	443	48	423
12	70	430	69	436	68	442	70	430
14	99	430	98	434	97	443	99	430
16	144	411	144	411	142	424	145	417
Calciumchlorid in Wasser (1,128)					Calciumchlorid in Wasser (1,345)			
6	14	414	14	414	14	414	13	446
8	30	416	29,5	423	29	430	29	430
10	48	423	47	433	47	433	47	433
12	71	428	70	430	70	430	69	436
14	102	417	101	421	100	426	98	434
16	150	401	149	404	148	407	146	412
Kupferchlorid in Wasser (1,125)					Kupferchlorid in Wasser (1,258)			
6	14,5	400	14	414	13,5	429	14	414
8	31	403	31	403	29	430	29,5	423
10	50	408	50	408	47,5	428	48	423
12	73	413	73,5	411	71	424	71	424
14	105	405	105	405	10,5	419	102	417
16	155	389	155	389	152	396	153	393
Kupfernitrat in Wasser (1,197)					Kupfernitrat in Wasser (1,455)			
6	14	414	14	414	15	387	15	387
8	30,5	409	30	416	32	390	31,5	396
10	48	423	47	433	50	408	49	416
12	71	424	70	430	74	406	73	412
14	101	421	100	426	106	401	104	410
16	148	407	147	409	157	383	155	389
Ammoniumkupfersulfat (1,086)					Zinkchlorid in Wasser (1,132)			
6	14	414	15	387	13	446	13	446
8	30	416	30	416	28	444	28	444
10	49	416	49	416	48	423	47	433
12	72	418	72,5	415	68	442	69	436
14	103	413	104	410	98	434	99	430
16	152	396	152	496	449	404	149	404

(Tabelle I Fortsetzung.)

θ	t	c	t	c	t	c	t	c
Zinkchlorid in Wasser (1,310)					Zinkchlorid in Wasser (1,870)			
6	15	387	15	387	16	362	16,5	352
8	31,5	396	31,5	396	34	361	34,5	359
10	49,5	412	50	408	54	378	55	371
12	72	418	72,5	415	80	376	80	376
14	101,5	419	102	417	115	370	115	370
16	149,5	402	150	401	168	358	168	358
Eisenchlorid in Wasser (1,126)					Eisenchlorid in Wasser (1,244)			
6	13	446	14	414	15	387	15,5	374
8	30	416	30	416	32	390	33	378
10	48	423	48	423	52	392	53	385
12	71	428	71	428	76	396	77	391
14	101	421	102	417	109	391	110	387
16	148	407	149	404	161	374	162	371
Verdünnte Schwefelsäure (1,083)					Verdünnte Schwefelsäure (1,496)			
6	15	387	14	414	15	387	15	387
8	30	416	30	416	31	403	31	403
10	49	416	50	408	49,5	414	51	402
12	73	412	75	401	73	412	75,5	399
14	105	405	106	401	105	405	107	398
16	155	389	156	387	154	391	156	387
Cyanin in Alkohol (0,805)					Eisenchlorid in Alkohol (0,893)			
6	16,5	352	17,5	332	20	290	20	290
8	35,5	352	35,5	352	40	312	41	305
10	57	358	57	358	62	329	64	319
12	83	362	83,5	360	90	334	93	323
14	119	358	118,5	359	128	333	131	325
16	175	344	174,5	343	188	320	191	314
Kupferchlorid in Alkohol (0,828)					Kupferchlorid in Alkohol (0,892)			
6	19	305	19	305	20	290	19	305
8	38	331	38	331	40	312	39	320
10	59	346	59	346	63	324	62	329
12	86	350	86	350	91	331	90	334
14	122	349	122	349	128	332	128	332
16	181	332	181	332	188	320	188	320
Eisenchlorid in Aether (0,931)					Schwefelkohlenst. u. Alk. (1,257)			
6	20	290	20	290	16	362	15	387
8	39,5	313	39,5	313	33	378	32,5	384
10	62	329	62	329	53	385	53	385
12	90	334	90	334	77	391	77	391
14	128	332	128	332	110,5	385	111	383
16	191	315	191	315	163	369	163	369

(Tabelle I Fortsetzung.)

θ	t	c	t	c	t	c	t	c
Glycerin und Wasser (1,125)					Quittenschleim, dünn			
6	16	362	16	362	14	414	14	414
8	34	367	34	367	31	403	30	416
10	55	371	55	371	49,5	412	50	408
12	81	372	81	372	73	412	73	412
14	116	367	116	367	105	405	105	405
16	171	352	171	352	155	389	155	389
Quittenschleim, dick					Stärkekleister			
6	14	414	14	414	14	414	14	414
8	30	416	30	416	30,5	409	31	403
10	49	416	50	408	49	416	49	416
12	73	412	73	412	73	412	73	412
14	104,5	407	105	405	105	405	105	405
16	155	389	156	386	157	383	156	386

Tabelle II.

Luft					Quecksilber			
38	39	117	40	114	—	—	—	—
36	79	123	83	117	7,5	1292	7,5	1292
34	125	124	132	117	—	—	—	—
32	189	117	193	115	17	1300	16,5	1344
28	345	115	348	114	30,5	1304	30	1326
26	450	116	458	114	43	1216	42,5	1230
Wasser								
38	7	653	7,5	601	7	653	7	653
36	15	646	15	646	14,5	668	15	668
34	23	673	23	673	23,5	654	23	673
32	33	672	33	672	32,5	682	33	672
28	61	652	61	652	61,5	647	61,5	647
26	82	637	83	630	82,5	633	83	630
Schwefelsäure (1,806)					Glycerin (1,228)			
38	10,5	435	11	415	12	381	12,5	355
36	22	440	22	440	25	388	25,5	376
34	34,5	449	34,5	449	39,5	389	39,5	389
32	49,5	428	49	432	56,5	375	56,5	375
28	88,5	449	89	447	100	398	100,5	395
26	117,5	445	117	447	132	396	132,5	395
Schwefelkohlenstoff (1,272)					Chloroform (1,488)			
38	6	761	6	761	7	653	7	653
36	13	745	13	745	14,5	668	15	646
34	20,5	760	20,5	760	23,5	654	24	645
32	29	765	29	765	33,5	662	34,5	643
28	54	737	54	737	62,5	636	63	631
26	72,5	721	72	726	85	615	86	608

(Tabelle II Fortsetzung.)

θ	t	c	t	c	t	c	t	c
Benzin (0,691)					Olivenöl (0,915)			
38	8,5	587	8	571	15,5	295	15	304
36	16,5	587	16,5	587	32	303	31	312
34	26	596	26	596	51	304	50	310
32	37	599	37	599	72	307	71	312
28	67	591	67	591	129	308	127	313
26	90	581	90	581	169	309	167	313
Alkohol (0,804)					Alaun in Wasser (1,046)			
38	8	571	8	571	7	653	7	653
36	16,5	587	17	570	14,5	668	14,5	668
34	26,5	584	27	574	23	673	23	673
32	38,5	576	38,5	576	33,5	662	34	659
28	72,5	548	73	545	62	642	62,5	636
26	99,5	525	100	523	83,5	626	84	622
Natriumchlorid in Wasser (1,110)					Natriumchlorid in Wasser (1,200)			
38	7	653	7	653	7	653	7	653
36	14	692	15	646	15	646	15	646
34	23	673	23	673	23,5	654	24	645
32	33	672	33	672	34	659	34	659
28	60,5	657	60	663	62	642	62	642
26	82	637	81	645	84	622	84	622
Calciumchlorid in Wasser (1,128)					Calciumchlorid in Wasser (1,345)			
38	7	653	7	653	8,5	537	8,5	537
36	16	606	16,5	587	18	538	17,5	554
34	25,5	607	26	596	28,5	543	28	553
32	36	616	36	616	40	554	39,5	562
28	65	612	65	612	73	545	71,5	557
26	87	601	87	601	97	539	95,5	546
Kupferchlorid in Wasser (1,125)					Kupferchlorid in Wasser (1,258)			
38	7	653	7	653	8,5	537	9	508
36	14,5	668	14,5	668	17	570	18	538
34	22,5	689	23	673	27	574	28	553
32	32	662	33	672	38	583	39	569
28	60,5	657	62	642	69	575	70	568
26	82,5	637	84	622	92	568	93	562
Kupfernitrat in Wasser (1,197)					Kupfernitrat in Wasser (1,455)			
38	7	653	7	653	8,5	537	8	571
36	14,5	668	14,5	668	17,5	554	17	570
34	23	673	22,5	689	27,5	563	27	574
32	33,5	662	33	642	39,5	562	39	569
28	61,5	647	61,5	647	71,5	556	72	552
26	84,5	618	84	622	96,5	541	97	539

Tabelle II Fortsetzung.

θ	t	c	t	c	t	c	t	c
Ammoniumkupfersulfat i. W. (1,086)					Zinkchlorid in Wasser (1,132)			
38	7	653	7	653	7	653	7	653
36	14,5	668	14,5	668	15	646	15	646
34	24	645	23	673	23,5	659	23	673
32	33	672	33,5	662	32,5	682	33	672
28	62	642	62	642	61	652	61	652
26	85	615	83,5	626	81	645	83	630
Zinkchlorid in Wasser (1,310)					Zinkchlorid in Wasser (1,870)			
38	7	653	7,5	601	10	457	10,5	435
36	14,5	668	15	646	21,5	451	22	440
34	23	673	23	673	34	455	34,5	449
32	33,5	662	34	652	49	432	49	432
28	62	642	63	631	88	452	88	452
26	84	622	84	622	117	447	117	447
Eisenchlorid in Wasser (1,126)					Eisenchlorid in Wasser (1,496)			
38	7	653	6,5	603	9	508	8,5	537
36	15	646	15	646	17,5	554	17,5	554
34	23	673	23	673	28	553	27,5	563
32	34	659	33	672	40	554	39	569
28	62	642	61	652	73	545	71	560
26	85	615	83	630	98	533	96	544
Verdünnte Schwefelsäure (1,083)					Verdünnte Schwefelsäure (1,496)			
38	7	653	7	653	8,5	537	9	508
36	13	745	13	745	18,5	524	20	484
34	21,5	720	22	708	29,5	525	31	500
32	31	715	32	693	42	528	43	516
28	57	698	57	698	77,5	513	79	503
26	78	670	79	662	102,5	510	104	502
Cyanin in Alkohol (0,805)					Eisenchlorid in Alkohol (0,893)			
38	8	571	8	571	8,5	537	8,5	537
36	17	570	17	570	18	538	18	538
34	26	595	26	595	28,5	543	28,5	543
32	39	569	39	569	41	541	42	528
28	73	545	73	545	77	517	79	503
26	100	523	100	523	106	593	108	484
Kupferchlorid in Alkohol (0,828)					Kupferchlorid in Alkohol (0,892)			
38	9	508	8	571	9	508	9	508
36	18	538	17	570	18	538	18	538
34	28	553	27	574	29,5	525	30	516
32	40	554	39	569	41	541	42	528
28	75	530	74	538	78	510	78	510
26	103	507	101	517	106	493	107	488

(Tabelle II Fortsetzung.)

θ	t	c	t	c	t	c	t	c
Alkohol und Schwefelkohlenstoff (1,000)					Glycerin und Wasser (1,125)			
38	7,5	601	7,5	601	9,5	481	10	451
36	15	646	15	646	20	484	20	484
34	23,5	659	23	673	31,5	491	32	481
32	34	659	33,5	662	45,5	487	46	482
28	62	642	61	652	82,5	482	83	479
26	85	613	84	622	109	479	110	475
Quittenschleim, dünn					Quittenschleim, dick			
38	9	508	8,5	537	8,5	537	9	508
36	19	510	18,5	542	18,5	524	19	510
34	30	516	30	516	30	516	30	516
32	42	528	42,5	522	42,5	522	42	528
28	76,5	520	76,5	520	76,5	520	76	523
26	101	517	101	517	101	517	101	517

θ	t	c	t	c
----------	-----	-----	-----	-----

Stärkekleister.

38	9	508	9	508
36	19	510	18,5	524
34	29	534	29	534
32	42	528	42,5	522
28	76	523	76	523
26	100	523	100	523

Die in den vorstehenden Tabellen aufgeführten Werthe von c stimmen im allgemeinen hinreichend untereinander überein, nur der erste und der letzte fällt meist zu klein aus; der erste, weil der Zustand noch kein ganz stationärer geworden ist, der letzte, weil die Temperatur des Bades in der Nähe des Glasrohres sich, wie früher besprochen, merklich geändert hat. Ich habe deshalb zur Herstellung von Mittelwerthen immer die vier mittelsten Beobachtungen benutzt, also in der Gruppe I die bei 8, 10, 12 und 14°, bei Gruppe II die bei 36, 34, 32 und 28°. Für jede der der Untersuchung unterworfenen Flüssigkeiten habe ich je zwei Beobachtungsreihen, für Wasser je vier, angestellt und theile unten die Mittelwerthe für c aus jeder Reihe

und dann das Mittel für beide (beziehungsweise die vier) Reihen mit. Zunächst beziehen sich die Beobachtungen auf zehn Flüssigkeiten. Für die höheren Temperaturen musste der Aether selbstverständlich von der Betrachtung ausgeschlossen bleiben. Von den besseren zu den schlechteren Wärmeleitern fortschreitend, ordnen sich diese Flüssigkeiten in beiden Gruppen so:

I. Zwischen 8 und 14°.

Quecksilber	1079	1054	Mittel: 1066
Schwefelkohlenstoff . .	515	511	" 513
Chloroform	477	465	" 468
Aether	466	464	" 465
	413		
Wasser	411	414	" 413
	414		
Benzin	404	414	" 409
Schwefelsäure	376	376	" 376
Alkohol	360	360	" 360
Glycerin	339	340	" 340
Olivenöl	269	262	" 266

II. Zwischen 36 und 28°.

Quecksilber	1299	1321	Mittel: 1310
Schwefelkohlenstoff . .	738	738	" 738
	661		
Wasser	661	663	" 662
	663		
Chloroform	655	641	" 648
Benzin	593	593	" 593
Alkohol	574	566	" 570
Schwefelsäure	451	451	" 451
Glycerin	387	385	" 386
Olivenöl	305	312	" 308.

Was zunächst die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers betrifft, so erscheint dieselbe nur etwa doppelt so gross,

wie die des Schwefelkohlenstoffs, was unmöglich richtig sein kann. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dass Quecksilber die Glaswände nicht benetzt, dass also zwischen Glas und Quecksilber sich zwei isolirende Luftschichten befinden. Auf solche, das Glas nicht benetzende Flüssigkeiten ist die Methode nicht anwendbar. Von den übrigen Flüssigkeiten sind ausser Wasser Glycerin, Alkohol und Chloroform von Guthrie, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Glycerin von Winkelmann untersucht worden. Nach Guthrie würde Chloroform der schlechteste aller Leiter sein, Glycerin dem Wasser nahe stehen und Alkohol seinen Platz zwischen beiden finden, was weder zu meinen Versuchen in Gruppe I, noch in Gruppe II passt; dagegen gibt Winkelmann ganz dieselbe Reihenfolge an, welche ich fand. Da seine Versuche bei niedriger Temperatur angestellt wurden, so entsprechen sie meiner Gruppe I. Ich habe schon oben bemerkt, dass meine Versuche nicht den Anspruch machen, die wahren Werthe für die Leitungsfähigkeiten zu liefern, sondern nur zu zeigen, welche Flüssigkeit die besser leitende ist, und durch welche Umstände sie besser oder schlechter leitend wird. Wenn ich dennoch meine Zahlen für die eben genannten Flüssigkeiten in die von Winkelmann angewandte Einheit übersetze, so würden sie sich so ergeben:

	Winkelmann	Beetz.
Schwefelkohlenstoff	0,002 003	0,001 912
Wasser	0,001 540	0,001 540
Alkohol	0,001 506	0,001 342
Glycerin	0,000 748	0,001 267.

Die Reihenfolge der aufgeführten Flüssigkeiten ist in beiden Gruppen nicht die gleiche. Während zwischen 8 und 14° Chloroform ein weit besserer Leiter ist, als Wasser, leitet es zwischen 36 und 28° etwas schlechter, und während Alkohol in der ersten Gruppe schlechter leitet als Schwefelsäure, übertrifft er dieselbe an Leitungsvermögen in der zweiten beträchtlich. Dem entsprechend sieht man in Tabelle I die Werthe von c für Chloroform

mit wachsender Temperatur, und in Tabelle II die Werthe von c für Alkohol mit sinkender Temperatur abnehmen, während man weder für Wasser, noch für Schwefelsäure ähnliche Regelmässigkeiten wahrnehmen kann. Die beigegebenen Curventafeln (Taf. III Fig. 9 und 10) vergegenwärtigen den Gang der Erwärmung oder Abkühlung und lassen namentlich die eben erwähnte Veränderung in der Reihenfolge der Leitungsfähigkeiten übersehen.

Was nun den Zusammenhang zwischen der Reihenfolge der Leiter und ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften betrifft, so bemerkt man sogleich, dass die leichtflüssigen: Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether an Leitungsfähigkeit den schwerer flüssigen voranstehen. Am schlechtesten würden in dieser Beziehung in der That Olivenöl, Glycerin, concentrirte Schwefelsäure leiten, während Wasser ungefähr die Mitte zwischen guten und schlechten Leitern hielte. Nur der Alkohol bequemt sich diesem Gesetze nicht an, er verhält sich wie ein schwerflüssiger Körper. Irgend eine andere seiner physikalischen Eigenschaften muss ihm diese schlechte Leitungsfähigkeit verleihen. Wenn man die specifischen Wärmen der aufgeführten leichtflüssigen Körper mit Hülfe der Regnault'schen Interpolationsformeln für die Temperatur 20° berechnet und mit Zugrundelegung der oben angegebenen specifischen Gewichte auf gleiche Volumina bezieht, so erhält man folgende Zahlen:

Schwefelkohlenstoff	0,301
Chloroform	0,347
Aether	0,387
Benzin	0,272
Alkohol	0,459.

Hier steht allerdings Alkohol auch am Ende der Reihe; im übrigen aber ist keine Analogie zwischen dieser Reihe und der der Leitungsfähigkeiten zu finden. Die von Tyndall¹⁾ angegebene Reihenfolge, in welcher

1) Phil. Trans. 1864. p. 327.

die Flüssigkeiten die in sie eindringenden Wärmestrahlen absorbiren, ist folgende:

Schwefelkohlenstoff	8,4 Proc.
Chloroform	25,6 „
Benzin	55,7 „
Aether	73,5 „
Alkohol	78,6 „
Wasser	86,1 „

Auch hier stehen die bestleitenden, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, oben, Alkohol fast unten an, aber das Wasser findet eine ganz falsche Stelle. Immerhin schien mir zu der Vermuthung Veranlassung gegeben, dass die Durchwärmigkeit der Flüssigkeiten die Bestimmung der Leitungsfähigkeiten ganz illusorisch machen könnte. Ich färbte deshalb Alkohol mit Cyanin tief blau und untersuchte die Abkühlungsgeschwindigkeit dieser Lösung. Dieselbe findet sich aus:

Tab. I.	357	357	Mittel 357
„ II.	570	570	„ 570,

während für farblosen Alkohol bezüglich 360 und 570 gefunden war. Man bemerkt also gar keinen Unterschied im Leistungsvermögen. Nun kann man freilich einwenden, Cyanlösung lasse einen schmalen Streifen rother Strahlen hindurchgehen, welche vorzugsweise die wärmenden sein könnten; aber die weiter unten aufgeführten Messungen an Alaun- und Kupfersalzlösungen, welche die weniger brechbaren Strahlen ganz absorbiren, zeigen, dass auch dadurch in dem Leistungsvermögen der Flüssigkeiten dem von farblosen Lösungen gegenüber kein bemerkbarer Unterschied eintritt. Nur in Bezug auf den sehr stark durchwärmigen Schwefelkohlenstoff dürfte die Vermuthung gerechtfertigt sein, dass die Durchstrahlung sein Leistungsvermögen doch grösser erscheinen lässt, als es ist. Jedenfalls müssen es andere physikalische Eigenschaften sein, welche in ihrer Gesamtwirkung den Alkohol unter die schlechtleitenden Flüssigkeiten stellen.

Was nun den augenscheinlichen Einfluss der grössern oder kleinern Beweglichkeit der Flüssigkeiten auf ihre Leitungsfähigkeit betrifft, so liegt der Gedanke nahe, dass die Wärmefortpflanzung in flüssigen Körpern überhaupt nur durch Strömungen stattfindet. Freilich können bei der von Narr, Stefan, Winkelmann und mir angewandten Art der Erwärmung, bei welcher die eine Wandfläche ihrer ganzen Ausdehnung nach die eine, die andere Wandfläche ebenfalls ihrer ganzen Ausdehnung nach die andere Temperatur hat, nicht Strömungen entstehen, wie in einer von unten her erwärmten Flüssigkeitsmasse, wohl aber solche, wie in der Luft eines zwischen einer warmen und einer kalten Wand liegenden Kamins. Die Flüssigkeit kann an der wärmern Wand auf-, an der kältern absteigen. Bei dem engen Raume, der hier zur Bewegung freigegeben ist, sind allerdings starke Strömungen nicht zu erwarten. Ich füllte indess doch, um mich durch den Versuch von dem wahren Vorgange zu überzeugen, den Raum zwischen den Röhren meines Apparates mit Wasser, in welchem ich Samen *lycopodii* vertheilt hatte, und richtete dann ein Mikroskop mit grosser Focaldistanz (bei 30 maliger Vergrösserung) auf die Mitte des Glasrohres. Man sah dann den Staub sich zum Theil nach oben, zum Theil nach unten bewegen, während ein dritter Theil suspendirt blieb. War Ruhe eingetreten, so wurde 50° warmes Wasser in das innere Rohr gegossen. Sogleich begannen die Staubtheilchen sich zu bewegen, und zwar die der kalten Aussenwand näher liegenden nach unten, die dem warmen Rohre näher liegenden nach oben. Durch Verschiebung des Mikroskops waren beide leicht voneinander zu unterscheiden, da man nie beide gleichzeitig deutlich sehen kann. In der That also findet eine solche Strömung statt, welche einen Theil des Wärmeaustausches übernehmen kann; es fragt sich nur, wie gross dieser Antheil ist. Um das zu erfahren, machte ich das Wasser unbeweglich durch Beimischung von Quittenschleim oder von Stärkemehl. Schon eine dünne Quitten-

schleimlösung zeigte keine Bewegung mehr; einer dicken, welche nur durch Coliren gereinigt war, brauchte gar kein fremder Körper beigemischt zu werden; die pflanzlichen Reste dienten sehr gut als Zeiger für eine etwa eintretende Bewegung. Beim Eingiessen des warmen Wassers in das innere Rohr blieb alles ruhig. Der Apparat wurde ferner mit Wasser gefüllt, in welchem Stärkemehl fein vertheilt war, und dann bis zur Siedetemperatur erhitzt, sodass sich ein ganz homogener Kleister bildete, der nach dem Erkalten völlig steif war. Alle drei Substanzen, dünner Quittenschleim, dicker Quittenschleim und Stärkekleister wurden nun auf ihre Leitungsvormögen untersucht; c wurde gefunden nach:

Tabelle I.

Dünner Quittenschleim . . .	408	410	Mittel	409
Dicker „ . . .	413	410	„	411
Stärkekleister	410	409	„	410.

Tabelle II.

Dünner Quittenschleim . . .	518	520	Mittel	519
Dicker „ . . .	519	520	„	519
Stärkekleister	524	526	„	525.

Gegen Wasser nach Tabelle I = 413

„ „ „ „ II = 662.

Bei niederer Temperatur war also das Beimischen der Stoffe, welche die Beweglichkeit des Wassers hinderten, fast gleichgiltig, sogar der Ersatz des Wassers durch Stärkekleister ändert fast nichts an dessen Leitungsfähigkeit, dieselbe kann also nur in sehr geringem Maasse auf Rechnung vorhandener Strömungen geschrieben werden. Die eigenthümliche Leitungsfähigkeit bleibt dem Wasser, auch wenn ihm die Möglichkeit zur Erzeugung von Strömungen ganz genommen wird. Ganz anders ist die Erscheinung bei höherer Temperatur. Sobald die Beweglichkeit des Wassers beeinträchtigt wird, nimmt dessen Leitungs-

fähigkeit ab, ob aber dann die Consistenz noch nahezu die des Wassers oder die einer Gallerte ist, ist wiederum fast gleichgiltig. Ebenso wenig wie bei niederer Temperatur dürften nun aber auch bei höherer die Strömungen eine wesentliche Rolle spielen, denn die Temperaturdifferenzen, um welche es sich hier handelt, sind auch hier nicht viel grösser wie im andern Falle. Es ist vielmehr die Verschiebbarkeit der Molecüle gegen einander, welche durch die höhere Temperatur durchweg vergrößert wird, bei einer Flüssigkeit mehr, bei der andern weniger, aber immer mit demselben Erfolge: mit einer Vergrößerung des Leitungsvermögens.

Es wäre hier der Ort, durch Vergleich der in den Tabellen I und II gegebenen Zahlen das Verhältniss zu ermitteln, in welchem die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten bei den Temperaturen unter 20° zu denen über 20° steht. Die Verhältnisse sind indess in beiden Versuchsreihen nicht symmetrisch. Es war mir darauf angekommen, die Flüssigkeiten bei möglichst hohen Temperaturen zu untersuchen, und darum erwärmte ich sie um eine grössere Temperaturdifferenz, als ich sie abkühlte. Einige Versuche, welche ich unter ganz symmetrischen Verhältnissen über 20° anstellte, wie die in Tabelle I zusammengestellten ausgeführt sind, ergeben indess auch bedeutend grössere Werthe für c . Der Apparat wurde hier bis 39° erwärmt, dann abgetrocknet, bei 38° in Wasser von 20° getaucht und bei 36° die Zählung begonnen, die bis 24° fortgesetzt wurde. So wurden für Schwefelkohlenstoff, Wasser, Glycerin und Olivenöl folgende Zahlen erhalten:

θ	t	c	t	c	t	c	t	c
Schwefelkohlenstoff					Wasser			
34	9	644	9	644	10	580	10	580
32	18	693	18	693	21	595	20,5	609
28	42	717	42,5	708	49	614	49	614
26	60	711	61	698	70	608	70	608
24	88	684	88	684	102	590	103	584

θ	t	c	t	c	t	c	t	c
Glycerin					Olivenöl			
34	16,5	351	16,5	351	20	290	20	290
32	33,5	373	33,5	373	41,5	301	42	297
28	77,5	388	77,5	388	98	307	99	304
26	107,5	396	107,5	396	138	308	139	306
24	151,5	397	151,5	397	194	310	195	308

Daraus ergeben sich die Mittelwerthe:

Schwefelkohlenstoff	707	700	Mittel: 703
Wasser	606	610	„ 608
Glycerin	386	386	„ 386
Olivenöl	305	302	„ 303.

Die Zahlen in der vorstehenden Tabelle stimmen nicht so gut untereinander, wie die in Tabelle I; man merkt ihnen noch sehr den Einfluss des Anfangs- und des Endzustandes an. Selbstverständlich sind sie kleiner, als die für gleiche Temperaturdifferenzen in Tabelle II gegebenen; aber immer noch beträchtlich grösser, als die für gleiche Temperaturdifferenzen aber niederer Temperatur in Tabelle I. Das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten ist also bei höherer Temperatur ein grösseres als bei niederer, ein Satz, der schon von Guthrie ausgesprochen worden ist.

Die grösste Zahl meiner Versuche betrifft das Verhalten wässriger Lösungen; unter denselben befinden sich vorzugsweise solche leichtlöslicher Salze, namentlich Chloride, weil dieselben in recht verschiedenen Concentrationsgraden angewandt werden konnten. Der leichtern Uebersicht wegen bezeichne ich diese Concentrationsgrade in den nachfolgenden Tabellen ausser durch das specifische Gewicht der Lösung auch noch durch Beisatz der Zahlen 1, 2 und 3, sodass jedesmal mit 1 die verdünnteste Lösung bezeichnet wird. Ich ordne die Lösungen wieder nach der Grösse der Mittelwerthe für c und reihe auch das Wasser an der betreffenden Stelle mit ein:

I. Zwischen 8 und 14°.

	Spec. Gewicht			
Zinkchlorid 1	1,132	436	436	Mittel: 436
Natriumchlorid 2 . . .	1,200	439	428	„ 433
Calciumchlorid 2 . . .	1,345	430	431	„ 431
Natriumchlorid 1 . . .	1,110	425	429	„ 427
Kupferchlorid 2	1,255	425	424	„ 425
Calciumchlorid 1 . . .	1,128	421	427	„ 424
Kupfernitrat 1	1,197	419	426	„ 423
Eisenchlorid 1	1,126	422	421	„ 421
Ammoniumkupfersulfat .	1,086	416	414	„ 415
Wasser	—	{ 413 411 }	{ 414 414 }	„ 413
Zinkchlorid 2	1,310	411	409	„ 410
Verdünnte Schwefelsäure 1	1,083	412	406	„ 409
Kupferchlorid 1	1,125	407	407	„ 407
Kupfernitrat 2	1,455	401	408	„ 404
Verdünnte Schwefelsäure 2	1,496	408	400	„ 404
Eisenchlorid 2	1,244	392	683	„ 389
Zinkchlorid 3	1,870	372	369	„ 370
Glycerinlösung	1,125	363	363	„ 363.

II. Zwischen 36 und 28°.

	Spec. Gewicht			
Natriumchlorid 1	1,110	673	663	Mittel: 668
Kupferchlorid 1	1,125	669	664	„ 666
Wasser	—	{ 661 661 }	{ 663 663 }	„ 662
Kupfernitrat 1	1,197	662	661	„ 662
Alaun	1,046	661	659	„ 660
Zinkchlorid 1	1,132	660	661	„ 660
Ammoniumkupfersulfat .	1,086	657	661	„ 659
Eisenchlorid 1	1,126	655	661	„ 658
Zinkchlorid 2	1,310	661	650	„ 656
Natriumchlorid 2	1,200	650	648	„ 649
Verdünnte Schwefelsäure 1	1,083	619	611	„ 615
Calciumchlorid 1	1,128	610	603	„ 606
Kupferchlorid 2	1,258	575	557	„ 566

	Spec. Gewicht			
Kupferniträt 2	1,455	559	566	Mittel: 563
Eisenchlorid 2	1,496	551	561	" 556
Calciumchlorid 2	1,345	545	556	" 550
Verdünnte Schwefelsäure 2	1,496	522	526	" 524
Glycerinlösung	1,125	486	481	" 484
Zinkchlorid 3	1,870	447	443	" 445.

Wiederum bieten beide Tabellen ein ganz verschiedenes Bild. Bei niederer Temperatur gewinnt zunächst das Wasser durch Beimischung eines Salzes im allgemeinen an Wärmeleitungsvermögen. Alle verdünnte Lösungen, die von Zinkchlorid, Natriumchlorid, Calciumchlorid, Kupferniträt, Eisenchlorid, Ammoniumkupfersulfat, leiten besser als Wasser. Nur Kupferchlorid scheint eine Ausnahme zu machen. Die höheren Concentrationsgrade leiten zunächst noch besser, als die niederen, so Natriumchlorid, Calciumchlorid, Kupferchlorid. Wird aber die Concentration zu gross, so sinkt das Leitungsvermögen wieder, wie bei Zinkchlorid, Kupferniträt, Eisenchlorid. Die meisten Salze haben offenbar bei mittlerer Concentration ein Maximum der Leitungsfähigkeit; nur bei Natrium- und Calciumchlorid ist ein solches nicht wahrzunehmen. Mischungen von Wasser mit anderen Flüssigkeiten, z. B. Schwefelsäure oder Glycerin, stellen sich zwischen die Flüssigkeiten, aus denen sie gemischt sind.

Bei höherer Temperatur ist Wasser ein besserer Leiter, als fast alle wässerigen Lösungen. Nur die verdünnten Lösungen von Natriumchlorid und Kupferchlorid stehen etwas, aber auch nur etwas höher. Dagegen ordnen sich nach der Seite der schlechteren Leiter hin alle übrigen Lösungen nach dem Grade ihrer Concentration, sodass immer die concentrirtere Lösung schlechter leitet, als die verdünntere. Nach Guthrie sollen alle Salzlösungen zwischen 20 und 30° besser leiten als Wasser. Zinkvitriollösung fand auch Lundquist bei Temperaturen über 20° besser leitend als Wasser; ich habe sie nicht untersucht, bemerke aber, dass auch er die verdünnte Lösung am besten leitend fand, die concentrirtere dem Wasser nahe gleich.

Kochsalzlösung fand Lundquist sowohl als Paalzow, der ganz concentrirte Lösung anwandte und dieselbe wenigstens stellenweise stark erwärmte, schlechter leitend als Wasser, ganz in Uebereinstimmung mit meiner Erfahrung, während Winkelmann seine Kochsalzlösung von meiner Concentration 1 bei niedriger Temperatur besser leitend fand als Wasser, ebenfalls so wie ich es gefunden habe. Das ganz veränderte Verhalten der Salzlösungen bei höherer Temperatur hängt wieder augenfällig mit der veränderten molecularen Beweglichkeit der Flüssigkeiten zusammen. Gerade wie die Beimischung von Quittenschleim oder Stärkemehl bei niedriger Temperatur nur einen wenig verschlechternden Einfluss auf das Leitungsvermögen des Wassers ausübt, einen weit grössern aber bei höherer Temperatur: so auch die Beimischung der Salze. Ich denke mir die Molecüle des Salzes wie Belastungen, welche die Bewegungen der Molecüle des Lösungsmittels um so mehr hemmen, je mehr ihrer vorhanden sind, und je beweglicher das Lösungsmittel ist. Bei niedriger Temperatur und geringerer Beweglichkeit des Lösungsmittels wird deshalb der schädliche Einfluss des Salzes erst merklich, wenn grosse Massen desselben vorhanden sind, bei höherer Temperatur bemerkt man diesen Einfluss sehr bald, und wenn die Concentration bedeutend ist, so erreicht der Einfluss eine gewaltige Höhe, wie am besten die Concentration 3 des Zinkchlorids zeigt. Die Mischungen von Flüssigkeiten stellen sich auch bei höherer Temperatur zwischen ihre Bestandtheile.

Ich habe in die vorstehende Tabelle auch Alaunlösung, die sehr undurchwärmige, aufgenommen, die ich zwischen 6 und 14° nicht untersuchen konnte, weil das Salz auskrystallisirte. Sie zeigt trotz ihrer Undurchwärmigkeit ebenso wenig etwas Abweichendes, wie die undurchwärmigen Kupferlösungen.

Endlich sind noch einige alkoholische und ätherische Lösungen untersucht worden. Sie gaben folgende Werthe für c :

I. Zwischen 6 und 14°.

	Spec. Gewicht			
Schwefelkohlenstoff	1,272	515	511	Mittel: 513
Aether	0,724	466	464	„ 465
Alkohol u. Schwefelkohlenst.	1,257	386	386	„ 386
Alkohol	0,804	360	360	„ 360
Kupferchlorid in Alkohol 1	0,828	344	344	„ 344
Eisenchlorid in Aether	0,931	327	327	„ 327
Kupferchlorid in Alkohol 2	0,892	325	328	„ 326
Eisenchlorid in Alkohol	0,893	327	318	„ 322.

II. Zwischen 36 und 28°.

Schwefelkohlenstoff	738	738	Mittel: 738
Alkohol und Schwefelkohlenstoff	652	658	„ 655
Alkohol	574	566	„ 570
Kupferchlorid in Alkohol 1	544	563	„ 553
Eisenchlorid in Alkohol	535	528	„ 531
Kupferchlorid in Alkohol 2	528	523	„ 526.

Auch hier treten die Salze nur als Belastungen auf und hindern die Beweglichkeit des Lösungsmittels. In dem einen Falle, in welchem verschiedene Concentrationen untersucht wurden, gibt auch die stärkere wieder den schlechtern Leiter, und der Aether, der einer der besten Wärmeleiter unter den Flüssigkeiten ist, gibt mit Eisenchlorid eine Lösung, welche schlechter leitet als Glycerin. Die Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff steht in Bezug auf ihr Leitungsvermögen bei niederer und bei höherer Temperatur wieder zwischen Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Es würde nicht unmöglich sein, meinem Apparate eine Gestalt zu geben, in welchem er sich auch zur absoluten Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens der Flüssigkeiten eignete; mir schien es indess vor Allem wünschenswerth, einige allgemeinere Gesichtspunkte über diesen Gegenstand festzustellen und die Gründe für die Abweichungen auf-

zusuchen, welche zwischen den Angaben verschiedener Forscher vorhanden waren. Grösstentheils ist mir das wohl gelungen; weshalb die von Guthrie erhaltenen Resultate so ganz abweichend sind; weiss ich allerdings nicht zu sagen.

Als Hauptergebniss aber geht wohl aus meinen Versuchen hervor, dass die Erscheinungen der Wärmeleitung in Flüssigkeiten ebenso auf mechanischen Molecularvorgängen, auf Reibungserscheinungen beruhen, wie nach den Untersuchungen von F. Kohlrausch¹⁾ die Erscheinungen der electrolytischen Leitung.

München, im März 1879.

VI. *Versuche über die elastische Nachwirkung bei Längsdehnung; von F. Neesen.*

I. Einleitung. Bei dem erhöhten Interesse, welches in neuerer Zeit die Erscheinung der elastischen Nachwirkung auf sich gezogen hat, halte ich die Mittheilung einer neuen Beobachtungsmethode und neuer, damit gewonnener Versuchsreihen nicht für überflüssig, wenn ich auch aus meinen Beobachtungen bis jetzt ein endgültiges Gesetz noch nicht habe ableiten können. Zur Veröffentlichung des vorliegenden Materials glaube ich auch aus dem Grunde schreiten zu sollen, weil ich nicht weiss, ob ich in der nächsten Zeit die Versuche wieder aufnehmen kann. Vielleicht wird von anderer Seite meine Beobachtungsmethode geprüft und zu weiterer Verwendung zweckmässig gefunden.

In meinen früheren experimentellen Arbeiten über die elastische Nachwirkung habe ich mich ausschliesslich mit der Torsionsnachwirkung beschäftigt. Ich bin von derselben zurückgekommen, weil ich ihre Erscheinungs-

¹⁾ Wied. Ann. VI. p. 1. 1879.

weise aus folgenden Gründen für complicirter halte, wie die bei der Nachwirkung bei Längsdehnung. Es ist von Hrn. O. E. Meyer und mir darauf hingewiesen, dass ein tordirter Faden nach erfolgter Torsion nicht gleich durchweg durch seine ganze Ausdehnung hindurch in eine Gleichgewichtslage übergeht, vorausgesetzt, dass die Torsion auf die gewöhnliche Weise erfolgt. Wird z. B. ein Faden an einem Ende festgehalten und an dem andern Ende um irgend einen Winkel, etwa 180° , durch mechanische Gewalt gedreht, so folgen die mittleren Theile des Fadens oder allgemeiner die einzelnen Querschnitte dieser Torsion des untersten Endes erst nach und nach. Durch angebrachte Spiegel lässt sich leicht nachweisen, dass, während die beiden Enden des Fadens fest sind, die mittleren Querschnitte sich erst allmählich immer mehr ihrer schliesslichen Ruhelage zudrehen; je näher die beobachteten Querschnitte der Mitte des tordirten Fadens sind, desto weiter sind sie von ihrer Endlage entfernt. Es ist diese Thatsache eigentlich auch zu erwarten; es liegt darin ebenfalls eine Nachwirkung. Lässt man nun die tordirende Kraft nach einer nicht zu langen Zeit aufhören, so befinden sich bei der Rückwärtsbewegung nicht alle Querschnitte unter denselben Bedingungen. Zunächst sind dieselben anders gegeneinander angeordnet, als wenn vorher die Torsionsruhelage von allen Querschnitten erreicht wäre, dann haben noch die inneren Querschnitte Geschwindigkeiten nach der Torsionsruhelage hin, also von der Ruhelage ohne Torsion weg, während das an den Enden nicht der Fall ist. Hierdurch wird offenbar der nachfolgende Vorgang complicirt, um so complicirter, je bedeutender die Nachwirkung ist, je besser sich dieselbe also beobachten lässt. Dehnt man dagegen einen Faden durch Anhängung von Gewichten, so tritt eine derartige Verwicklung nicht ein, wenn man von der kleinen Zeit absieht, welche eine Spannung gebraucht, um sich in dem Faden fortzusetzen. Allerdings erreichen auch hier die einzelnen Querschnitte ihre schliessliche Ruhelage nicht

sofort, sondern erst allmählich; indessen alle Querschnitte in derselben Weise.

Aus dem in Obigem skizzirten Grunde habe ich es vorgezogen, die elastische Nachwirkung bei Längsdehnung zu untersuchen. Es würde sich auch bei Torsionen ein ähnlicher Zustand wie bei der Längsdehnung experimentell herstellen lassen. Man müsste an dem freien Ende des Fadens einen Stab anbringen, gegen den ein Magnet anschlägt, auf letztern durch einen andern Magneten eine ablenkende, und so auf den Faden eine tordirende Kraft wirken lassen. Am Ende der Torsionsdauer ist dann der Magnet von dem erstgenannten Stabe abziehen. Eine Vergleichung der sich dann ergebenden Torsionswirkung mit der auf die gewöhnliche Weise erzeugten wird zeigen, ob in der That die unvollkommene Torsion des Fadens von irgend einem Einflusse auf die spätere Nachwirkung ist.

II. Beschreibung der Versuchsanordnung. In Taf. III Fig. 11 ist *A* der auf seine Längswirkung zu untersuchende Faden. Derselbe hängt von einer an der Mauer des Beobachtungszimmers möglichst fest angebrachten Holzleiste herunter. Das untere Ende des Fadens ist in der Klemmschraube *a* eingeklemmt. In letzterer ist weiter befestigt die Schale *B*, welche zur Aufnahme der dehnenden Gewichte bestimmt ist, und ausserdem ein starker Draht *b* mit einer, wie die Zeichnung zeigt, nach oben gezogenen Glasspitze *b'*. *b'* hat oben ein kleines Glasknöpfchen. Auf *b'* ruht ein kleines Glashütchen *c*, welches an dem Arme eines Hebels *d* angebracht ist, der auf seinen Unterlagen *f* mittelst der Nähnadeln *e* aufruht. Der Hebel *d* ist möglichst leicht. Damit derselbe in *f* sicher ruht, sind an den Nähnadeln *e* kleine Bleistücke *e'* angebracht. An dem Hebel *d* befindet sich noch ein Spiegel *o*.

Es liegt auf der Hand, dass bei jeder Verlängerung oder Verkürzung des Fadens der Hebel *d* und mit ihm der Spiegel *o* sich dreht, um so mehr, je näher *c* der

Drehungsaxe des Hebels liegt. Die Grösse der Drehung des Spiegels und somit auch die Verlängerung oder Verkürzung des Fadens A lässt sich dann mit Fernrohr und Scala in bekannter Weise leicht messen.

Die ganze Vorrichtung ist dem Spiegelhebel ähnlich, von dem ich aber erst nach Construction jener Kenntniss erhielt.

Das eine Dehnung bewirkende Gewicht wird mittelst eines in Taf. III Fig. 13 skizzirten Galgens auf die Schale B niedergelassen und abgehoben. r_1 und r_2 sind zwei sich gegenseitig balancirende Gewichte, welche an Haken hängen, die durch eine Schnur s verbunden sind.

Es machten sich bei den ersten Beobachtungen die kleinsten Schwankungen, welche beim Auflegen und Abheben der Gewichte unvermeidlich eintraten, störend bemerkbar. Um diese Schwankungen zu beseitigen, wurde an der Schale B in Taf. III Fig. 11 ein kleiner Haken g angebracht, auf welchem wieder ein Glashütchen i ruhte, das an einem Hebel h befestigt war. Letzterer lag, wie der erste Hebel d , mit zwei Nadeln auf Unterlagen l auf. Diese Art, die seitlichen Schwankungen zu verhüten, erwies sich als äusserst praktisch; sie hatte dabei keinen dämpfenden Einfluss auf etwaige Längsschwingungen. Die Nadelspitzen der Hebel d und h ruhten in kleinen konischen Glashütchen.

Es wurden nun die Beobachtungen in der Weise angestellt, dass zu einer bestimmten Zeit das Gewicht r_1 niedergelassen und nach einer bestimmten Zahl von Minuten oder Secunden wieder abgehoben wurde. Durch das Fernrohr wird darauf an den vorbeigehenden Scalentheilen die Nachwirkung beobachtet. In Taf. III Fig. 12 sei AB der Spiegel, CD der Faden, AC der Hebelarm, an welchem der Spiegel befestigt ist. (In Taf. III Fig. 11 liegt dieser Hebelarm bei c auf, sodass Punkt C in Taf. III Fig. 12 gleichbedeutend mit Punkt c in Taf. III Fig. 11 ist.) Der Spiegel sei so gestellt, dass CD senkrecht auf AC ist, wenigstens annähernd. Wird nun DC verlängert, sodass

C nach C' kommt, so dreht sich AC sowohl wie der Spiegel AB um den Winkel α . Nahezu kann man immer $\angle ACC'$ als rechten Winkel nehmen. Dann ist aber die Verlängerung $CC' = \lambda$, welche beobachtet werden soll, folgende:

$$\lambda = AC \operatorname{tg} \alpha.$$

Andererseits wird der Drehungswinkel α des Spiegels gegeben durch:

$$n = R \operatorname{tg} 2\alpha,$$

wenn n die Anzahl der beobachteten Scalentheile, und R die Entfernung des Spiegels von der Scala ist.

Für kleine Winkel, und solche kamen nur in Betracht, kann man demnach setzen:

$$\lambda = \frac{AC}{2R} n,$$

also ist die zu messende Verlängerung λ direct proportional den beobachteten Scalentheilen.

III. Beobachtungen. Ich theile im Nachstehenden Beobachtungen mit, die an einem Kautschukfaden angestellt wurden. Derselbe war etwa $\frac{3}{4}$ m lang, kreisrund, mit ca. 1 mm Radius. Die Entfernung AC in der letzten Formel beträgt etwa 5 mm; R war gleich 268 cm. Als Beobachtungsort diente ein Zimmer in dem physikalischen Institute der k. ver. Artillerie- und Ingenieurschule. Ungünstig war für die Beobachtung der Umstand, dass das Zimmer im zweiten Stocke lag. Es machten sich dort die Schwankungen der Wände bei der nicht zu vermeidenden Unruhe im Hause bemerkbar, sodass manchmal, abgesehen von den grösseren Schwankungen, nur auf halbe Scalentheile genau abgelesen werden konnte. Günstig war der Ort andererseits insofern, als gar kein Wagenverkehr in der Nähe des Hauses ist.

Der Kautschukfaden zeigte zwei für die Beobachtung sehr angenehme Eigenschaften. Erstens ist, wie sich aus den nachfolgenden Tabellen ergeben wird, die elastische Nachwirkung bei ihm sehr bedeutend, und zweitens ist die innere Dämpfung für die Longitudinalschwingungen so gross, dass Schwingungen überhaupt nicht zu Stande kom-

men. Entfernt man das dehnende Gewicht r_1 , so geht der Faden ohne Umkehrpunkt und ohne jegliche Stockung allmählich in die schliessliche Gleichgewichtslage über. Infolge hiervon lässt sich auch der interessanteste Theil der Nachwirkung gleich nach Beginn derselben beobachten. Sehr geringe Temperaturänderungen machten sich in einer sehr erheblichen Verstellung des Spiegels bemerkbar, was einerseits sehr unangenehm ist, weil dadurch die Beobachtung der schliesslichen Ruhelage unmöglich gemacht wird, was andererseits aber auch für die Schärfe der Beobachtungsmethode spricht.

Ich lasse nun zunächst einige Beobachtungsreihen folgen und werde dann Bemerkungen über die Gesetzmässigkeiten bei ihnen anschliessen.

Die erste Columnne der folgenden Tabelle enthält die Beobachtungszeiten t in Minuten, von dem Momente der Entlastung an gerechnet; die zweite die abgelesenen Scalentheile s ; die dritte die Differenzen der aufeinander folgenden Ablesungen d ; die vierte Bemerkungen in Beziehung auf die Temperatur oder auf etwa während der Beobachtung im Hause vorhandene aussergewöhnliche Unruhe und dadurch hervorgebrachte Störung etc. Ueber den Tabellen ist die Dauer D der Belastung und die Ruhelage R vor derselben angegeben.

1. $D = 0,25'$. $R = 541,0$.

t	s	d	Temp.
0,25'	484,0	22,1	15,5 ⁰
0,50	506,1	8,0	—
0,75	514,1	4,8	—
1	518,9	10,1	—
2	529,0	3,3	—
3	532,3	2,6	—
5	534,9	1,1	—
10	536,0	—	15,6 ⁰
52	543,9	7,9	15,7 ⁰
62	540,9	—	—
67	540,5	—	—

2. $D = 0,5'$. $R = 504$.

t	s	d	Temp.
0,25'	413,0	29,0	16,5 ⁰
0,50	442,0	16,6	—
0,75	458,6	8,5	—
1	467,1	12,8	—
2	479,9	7,1	—
3	487,0	3,9	—
5	490,9	6,1	—
10	497,0	7,1	—
51	504,1	—	16,7 ⁰

1) Unruhe im Gebäude.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. VII.

30

3. $D = 2'$. $R = 555,0$.

t	s	d	Temp.
0,25'	387,0	42,9	14,0°
0,50	429,9	22,1	—
0,75	452,0	16,0	—
1	465,0	27,9	—
2	495,9	13,1	—
3	509,0	12,2	—
5,5	521,2	7,8	—
10	529,0	—	14,3°
26	536,1	—	—
35	535,0	—	—
46	528,1	—	—
60	524,3	—	14,8°

4. $D = 2'$. $R = 520,9.1)$

t	s	d	Temp.
0,25'	347,0	41,8	14,8°
0,50	389,8	23,1	—
0,75	412,9	15,7	—
1	428,6	31,4	—
2	460,0	26,1	—
3	486,1	8,0	—
10	494,1	—	—
30	509,9	—	15°
70	514,2	—	—

5. $D = 2'$. $R = 539,8.2)$

t	s	d	Temp.
0,25'	367,0	43,0	14,6°
0,50	410,0	22,2	—
0,75	432,2	17,8	—
1	450,0	27,0	—
2	477,0	12,8	—
3	489,8	10,4	—
5	501,2	10,9	—
10	512,1	—	—
126	516,2	—	15,4°

6. $D = 2'$. $R = 592,1$.

t	s	d	Temp.
0,25'	420,0	45,0	—
0,50	465,0	26,0	—
0,75	491,0	18,0	—
1	509,0	30,0	— ³⁾
2	539,0	14,4	—
3	553,4	11,5	—
5	564,9	10,6	—
10	575,5	3,7	16,2°
15	579,2	—	—

7. $D = 3'$. $R = 521,0$.

t	s	d	Temp.
0,25'	326,0	46,0	15,8°
0,50	372,0	27,0	—
0,75	399,0	18,0	—
1	417,0	33,8	—
2	450,8	15,6	—
3	466,4	14,7	—
5	481,1	14,9	—
10	496,0	—	15,9°

8. $D = 5'$. $R = 543,2$.

t	s	d	Temp.
0,25'	330,0	49,0	15,6°
0,50	379,0	26,9	—
0,75	405,9	22,0	—
1	423,9	38,9	—
2	462,8	17,2	— ⁴⁾
3	480,0	17,6	—
5	497,6	18,4	—
10	516,0	24,5	15,5°
53	540,5	—	—

- 1) Diese Beobachtung folgte unmittelbar auf die vorhergehende
- 2) Unruhe während der Beobachtung.
- 3) Unruhe im Gebäude.
- 4) Unruhe.

9. $D = 5'$. $R = 540,9^{.1}$

t	s	d	Temp.
0,25'	315,0	45,0	15,5 ⁰
0,50	360,0	28,0	—
0,75	388,0	19,0	—
1	407,0	40,8	—
2	447,8	18,1	—
3	465,9	21,1	—
5	487,0	19,9	—
10	506,9	—	15,5 ⁰

10. $D = 5'$. $R = 511,0$.

t	s	d	Temp.
0,25'	283,0	47,8	15,95 ⁰
0,50	330,8	28,2	—
0,75	359,0	18,0	—
1	377,0	40,2	—
2	417,2	19,6	—
3	436,8	19,1	—
5	455,9	19,6	—
10	475,5	—	—

Die in den vorstehenden Tabellen niedergelegten Beobachtungen haben das Missliche, dass, wie ich schon hervorhob, bei allen nicht genau die schliessliche Ruhelage anzugeben ist. Annähernd lässt sich diese Ruhelage wohl schätzen, doch genau erreicht wird sie nicht, allein schon weil unvermeidliche kleine Temperaturschwankungen sehr bedeutende Wirkungen haben, wie namentlich aus den Tabellen 1 und 3 hervorgeht. Annähernd ist aber die schliessliche Ruhelage durch die Ruhelage vor der Belastung gegeben, da der Kautschuk ziemlich, wenn auch vielleicht nicht vollkommen, elastisch ist. Bei der Berechnung kann man sich dadurch helfen, dass verschiedene Ruhelagen probirt werden.

Ich habe nun keine Formel auffinden können, welche alle Beobachtungen annähernd wiedergibt. Ich habe die von Hrn. Kohlrausch angegebene $x = ce^{at^m}$ versucht; ich habe es versucht mit $x = c_1 e^{a_1 t} + c_2 e^{a_2 t}$; mit $x = \frac{c}{(a+t)^m}$; mit $x = \frac{c}{a+t^m}$; mit $x = \frac{c}{\log^n(a+t)}$. Mit keiner derselben war ein zufriedenstellendes Resultat zu erreichen. Am besten stellte die letztgenannte Formel die Beobachtungen bis zur Zeit von 10' nach Aufhören der Belastung dar. Allein für die späteren Zeiten reichte sie, wie sich auch wohl von vornherein schliessen lässt, nicht mehr aus. In dieser Hinsicht ist also nur ein negatives Resultat erreicht.

1) Diese Beobachtung erfolgte gleich nach der vorigen.

Darauf, dass ein sicherer Nullpunkt fehlt, beruht dieses wohl nicht, da ich die verschiedensten Nullpunkte versucht habe. Vielleicht gelingt es Anderen, das Gesetz zu meinen Beobachtungen zu finden.

Was die Uebereinstimmung der Beobachtungen betrifft, so kann man dieselbe zum Theil aus der dritten Columnne abschätzen. Es ist aber dabei zu beobachten, dass durch die Temperatur der Verlauf der Nachwirkung wesentlich beeinflusst wird. Um noch bequemer einen Ueberblick über die Uebereinstimmung der Beobachtungen und zugleich über etwaige allgemeine Resultate zu erlangen, gebe ich in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der in den einzelnen Beobachtungsreihen während der Zeit von 0,25' bis 10' nach Aufhören der Belastung zurückgelegten Wege. Die erste Columnne (Nr.) enthält die Nummer des Versuchs; die zweite (*D*) die Dauer der Belastung; die dritte (*W*) die genannten Wege von 0,25' bis 10'; die vierte (*T*) die Temperatur während der einzelnen Versuche.

Nr.	<i>D</i>	<i>W</i>	<i>T</i>	Nr.	<i>D</i>	<i>W</i>	<i>T</i>
1	0,25'	52,0	15,5 ⁰ —15,6 ⁰	6	2'	155,1	16,2 ⁰
2	0,50'	84,0	16,5 ⁰ —16,7 ⁰	7	3'	170,0	15,8 ⁰ —15,9 ⁰
3	2'	142,0	14,0 ⁰ —14,3 ⁰	8	5'	186,0	15,6 ⁰ —15,5 ⁰
4	2'	147,1	14,8 ⁰ —15,0 ⁰	9	5'	191,9	15,5 ⁰
5	2'	145,1	14,6 ⁰	10	5'	192,5	15,9 ⁰

Die Uebereinstimmung in den Wegen bei gleicher Belastungsdauer ist gut, besonders wenn man bedenkt, dass erstens während der ersten beobachteten 15 Secunden bis zu 49 Scalentheile vorbeigehen, oder dass am Anfange dieser 15 Secunden bis zu 10 Scalentheile in einer Secunde am Auge vorbeigehen, dass zweitens die Temperaturverschiedenheit einen Einfluss hat.

Aus der Tabelle ist weiter deutlich ersichtlich, welchen grossen Einfluss die Dauer der Belastung hat; es wächst die Nachwirkung mit der Dauer der Belastung in ziemlich grossem Maasse. Fasst man diesen Umstand ins

Auge, so wird der früher angegebene Grund, weshalb ich die Beobachtung der Längswirkung der der Torsionsnachwirkung vorziehe, einleuchtender werden.

Ferner ergibt sich klar der Einfluss der Temperatur in der Weise, dass mit steigender Temperatur die Nachwirkung grösser wird. Versuche 3 bis 6 zeigen dies unstreitig. Der von mir benutzte Kautschuk verhielt sich also gerade entgegengesetzt wie der von Kohlrausch¹⁾ untersuchte.

Auf folgenden Umstand möchte ich nun noch aufmerksam machen. Es zeigt sich in den Tabellen 1 bis 10, dass bei den Beobachtungen mit grösserer Belastungsdauer, namentlich bei denen, wo die Belastung 5' andauert, die in den Intervallen 2' bis 3' und 3' bis 5' und 5' bis 10' zurückgelegten Wege nahezu einander gleich sind. Im Gegensatz dazu sind die Wege in denselben Intervallen bei kleinerer Bestimmungsdauer nicht einander gleich, sondern nehmen regelrecht ab. Wenn auch hieraus wohl nicht zu schliessen ist, dass das Gesetz für elastische Nachwirkung für verschiedene Belastungsdauer nicht dasselbe ist, so scheint dieser Umstand doch dafür zu sprechen, dass die Constante, welche mit dem Exponentialfactor oder sonst einem Ausdrücke, der die Nachwirkung darstellt, multiplicirt werden muss, nicht einfach der Belastungsdauer proportional sein kann, während die übrigen Constanten des Ausdrucks von der Belastungsdauer unabhängig wären.

VII. *Untersuchungen über das Elementargesetz der Hydrodiffusion; von H. F. Weber.*

(Der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 25. Nov. 1878 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Ueber das Elementargesetz, nach welchem die Hydrodiffusion verläuft, hat zuerst A. Fick²⁾ vor 23 Jahren

1) Pogg. Ann. CLVIII. p. 363. 1876.

2) Pogg. Ann. XCIV. p. 59. 1855.

eine Hypothese aufgestellt. Die grosse Analogie, welche zwischen dem Vorgange der Hydrodiffusion und dem Vorgange der Wärmeleitung in starren Substanzen besteht, veranlasste Fick zu der Annahme: das von der Hydrodiffusion befolgte Elementargesetz ist von derselben Form, wie das von Fourier zu Anfang dieses Jahrhunderts für die Wärmeleitung in starren Substanzen aufgestellte Elementargesetz. Danach würde die Salzmenge, die in der Hydrodiffusion in der Richtung der abnehmenden Concentration durch ein beliebiges Flächenelement in einem gewissen Zeitelemente hindurchfliesst, proportional sein der Grösse des betrachteten Flächenelementes, der Länge des Zeitelementes, dem Werthe des negativen Differentialquotienten der Concentration am Orte des Flächenelementes nach der Richtung der Strömung und endlich proportional sein einer constanten Grösse, deren Werth von der Natur der Salzlösung abhängt, in welcher die Hydrodiffusion vor sich geht. Diese constante Grösse, sie möge mit k bezeichnet werden, nennt Fick die „Diffusionsconstante“.

Aus diesem Elementargesetze folgt, dass die Diffusionsconstante k die Salzmenge bedeutet, die während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit wandern würde, falls dem Concentrationsgefälle am Orte dieser Flächeneinheit der unveränderliche Werth eins zukäme. Weiter folgt daraus, dass sich der Verlauf der Diffusion in einem Gefässe, in welchem die Concentration z zu jeder Zeit t nur Function einer einzigen Raumcoordinate x ist, durch die partielle Differentialgleichung:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$$

bestimmt.

In einer Reihe von Messungen versuchte Fick die Richtigkeit dieses hypothetischen Elementargesetzes an der Erfahrung zu prüfen. Er glaubte aus diesen Messungen folgern zu dürfen, dass in der That die Hydrodiffusion nach dem definirten Elementargesetze verläuft, und versuchte den numerischen Werth der Diffusionsconstante für

wässrige Kochsalzlösung festzustellen. Gegen die von Fick benutzte Messungsmethode sind später wiederholt Einwände erhoben worden; mit Recht, da sein Verfahren so beschaffen war, dass es schlechterdings zu keiner genauen Prüfung auf die Richtigkeit des angenommenen Elementargesetzes dienen konnte. Mehrere male wurden in den letzten zwanzig Jahren Anläufe gemacht, genauere, namentlich auf optische Principien begründete Messmethoden zur Verfolgung des Vorganges der Hydrodiffusion anzuwenden, so von Voit¹⁾ (1866) und von Johannisjanz²⁾ (1877). Der Erfolg dieser, wie man glaubte, feineren optischen Messungsmethoden war aber kein grösserer als der von Fick gewonnene; auch diese neuen Untersuchungen machen es durchaus nicht evident, dass das von Fick hypothetisch angenommene Elementargesetz in aller Strenge in der That das den Vorgang der Diffusion regelnde Naturgesetz ist. Diese neueren Untersuchungen drängen die Ueberzeugung auf, dass entweder alle bis jetzt zur Untersuchung der Diffusion benutzten Messungsmethoden noch zu rohe, un ausgebildete sind, oder dass die Diffusion nach einem Elementargesetze abläuft, das von dem Fick'schen erheblich verschieden ist. So fielen z. B. die Werthe, welche Johannisjanz für die Diffusionsconstante einer Kochsalzlösung unter Zugrundelegung des Fick'schen Elementargesetzes aus den Beobachtungen je eines Tages berechnete, für die einzelnen Tage der vieltägigen Beobachtungsreihen bis zu 20% verschieden aus; so fand ferner Johannisjanz einen Mittelwerth für die Diffusionsconstante von Kochsalzlösung, der sich um ca. 45% von dem früher von Fick gefundenen Werthe entfernt; Johannisjanz vermochte keinen Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Diffusion wahrzunehmen, während Fick eine deutlich ausgeprägte Einwirkung der Temperatur constatiren konnte.

In der folgenden Abhandlung soll eine neue Methode

1) Pogg. Ann. CXXX p. 227. 1866.

2) Wied. Ann. II. p. 24. 1877.

beschrieben werden, welche eine äusserst scharfe Prüfung der Richtigkeit des Elementargesetzes der Hydrodiffusion gestattet, die von sehr einfacher Form ist und welche den Verlauf der Diffusion fast von Zeitmoment zu Zeitmoment deutlich erkennen lässt.

Im Verlaufe der letzten zwei Jahre bin ich anhaltend damit beschäftigt gewesen, eine zu jeder Zeit vollkommen identisch herstellbare Einheit der electromotorischen Kraft zu ermitteln und deren Grösse in absolutem Maasse nach zwei möglichst verschiedenen Methoden festzustellen. Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen war ich bereits im August und September des Jahres 1877 genöthigt, den Einfluss der Concentration der wässerigen Lösungen eines Zink- und eines Kupfersalzes auf die electromotorische Kraft der aus ihnen construirten galvanischen Elemente eingehend zu untersuchen. Wie bereits früher gefunden worden war, ergab sich u. a., dass die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes mit zunehmender Concentration der die Zinkelectrode bespülenden Zinksulfatlösung ab-, mit steigender Concentration der die Kupferelectrode umgebenden Kupfersulfatlösung dagegen zunimmt. Daraus folgt, dass galvanische Elemente, die aus zwei verschieden concentrirten Lösungen von Kupfersulfat oder Zinksulfat und zwei in diese Lösungen eintauchenden Kupfer- oder Zinkelectroden gebildet werden, eine electromotorische Kraft von einer solchen Richtung zeigen müssen, dass der durch dieselbe in einem geschlossenen Kreise hervorgerufene Strom infolge der Wanderung der Ionen die bestehenden Concentrationsdifferenzen auszugleichen sucht. Durch Beobachtungen von Wild, von Lindig ist schon vor vielen Jahren dargelegt worden, dass diese electromotorischen Kräfte in der That existiren, und dass wirklich die aus ihnen entspringenden Ströme durch das Element in der Richtung der zunehmenden Concentration fliessen. Die in allerneuester Zeit von J. Moser angestellten Versuche haben die früheren Beobachtungen vollkommen bestätigt. Wiederholt habe ich ausgedehnte Ver-

such
der
cent
risc
Conc
Zink
comm
sulfat
Inter
der
dass
trati
lisch
ausg
mein
elect
führ
ich
die

bere
von
hielt

kitte
legt;
in d
gami
herg
Bois
geme
sehr
toris
Wid

suchsreihen angestellt, um den Zusammenhang zwischen der Grösse dieser electromotorischen Kräfte und den Concentrationen der dieselben erzeugenden Salzlösungen empirisch zu ermitteln. Es zeigte sich, dass bei grösseren Concentrationen die electromotorische Kraft zwischen zwei Zink- oder zwei Kupferelektroden, die in zwei miteinander communicirende, verschieden concentrirte Zink- oder Kupfersulfatlösungen tauchen, innerhalb eines mässig grossen Intervalles der Concentration sehr angenähert proportional der Concentrationsdifferenz der beiden Lösungen ist, und dass sie für ein beträchtlich grosses Intervall der Concentration mit vollkommener Genauigkeit durch eine parabolische Function der Concentrationen der beiden Lösungen ausgedrückt werden kann. Ich werde bei der Publication meiner Untersuchungen über „eine empirische Einheit der electromotorischen Kraft und deren absoluter Werth“ ausführlicher auf diesen Gegenstand eingehen; hier begnüge ich mich, die Richtigkeit des ausgesprochenen Satzes durch die Ausführung einer einzigen Versuchsreihe zu belegen.

Es wurden vier wässrige Lösungen von Zinksulfat bereitet, welche folgende Massen (in Grammen ausgedrückt) von wasserfreiem Salze in der Volumeneinheit (ccm) enthielten, d. h. welche folgende Concentrationen besaßen:

Lösung	I	II	III	IV
	0,1676	0,2301	0,2858	0,3213

Ein parallelepipedischer Glastrog wurde durch Einkitten einer porösen Thonplatte in zwei Abtheilungen zerlegt; durch Eingiessen irgend zweier der vier Lösungen in diese Abtheilungen und durch Einsetzen von zwei amalgamirten Zinkelektroden wurde ein galvanisches Element hergestellt, dessen electromotorische Kraft nach der du-Bois-Reymond'schen Modification der Compensationsmethode gemessen wurde. Als compensirendes Element wurde ein sehr constantes Daniell'sches benutzt mit der electromotorischen Kraft $11,02 \times 10^{10} [\text{mg}^{\frac{1}{2}} \text{mm}^{\frac{1}{2}} \text{sec}^{-2}]$ und dem Widerstande 0,98 Q.-E. Der Messdraht war ein homo-

gener Neusilberdraht von 1 m Länge und dem Widerstande 2,22 Q.-E. In dem Kreise, der den Messdraht und das Daniell'sche Element in sich schloss, befand sich ausserdem ein Rheostatenwiderstand im Betrage von 110,0 Q.-E., sodass der Gesamtwiderstand dieses Kreises 113,20 Q.-E. betrug. Bezeichnet λ diejenige Länge des Messdrahtes, die man einschalten muss, um eine vollkommene Compensation der zu messenden electromotorischen Kraft E der benutzten Combination durch das Daniell'sche Element zu erzielen, so gilt unter den geschilderten Verhältnissen:

$$E = \lambda \times 216,1 \times 10^4.$$

Es wurden folgende Einstellungen λ gefunden für die Combination der Lösungen:

I u. II	I u. III	I u. IV	II u. III	II u. IV	III u. IV
305,4	595,5	795,0	289,0	488,9	195,1
305,0	594,3	794,0	288,0	490,1	194,0
$\bar{\lambda}=305,2$	$\bar{\lambda}=594,9$	$\bar{\lambda}=794,5$	$\bar{\lambda}=288,5$	$\bar{\lambda}=489,5$	$\bar{\lambda}=194,5$

Diese beobachteten Einstellungen lassen sich durch die Concentrationen z_2 und z_1 , die an der Kathode und der Anode der jedesmal benutzten Combination auftreten, in völlig befriedigender Weise durch die parabolische Form ausdrücken:

$$\lambda = a [z_2 - z_1] [1 + b (z_2 + z_1)].$$

Greift man z. B. die Combination der Lösungen I und III und die Combination der Lösungen III und IV heraus und berechnet aus den für diese Combinationen gefundenen Einstellungen und aus den bezüglichlichen Concentrationen die beiden Constanten a und b , so erhält man die Werthe:

$$a = 371,57; \quad b = 0,782.$$

Aus diesen Werthen ergeben sich für die vier übrigen untersuchten Combinationen die Einstellungen:

$$304,5; \quad 789,3; \quad 290,5; \quad 485,0$$

Werthe, die von den beobachteten nur um die Grössen differiren:

$$-0,7 \quad -5,2 \quad +2,0 \quad -4,5.$$

Die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung erreicht also in keinem Falle den Werth 1% der gemessenen Grösse.

Zwei aneinander grenzende Lösungen von Zinksulfat mit den Concentrationen z_2 und z_1 erzeugen also zwischen zwei in diese Lösungen tauchenden Zinkelectroden eine electromotorische Kraft, deren Grösse E durch den Ausdruck darstellbar ist:

$$(1) \quad E = A(z_2 - z_1) [1 + B(z_2 + z_1)],$$

sobald die Concentrationen z_2 und z_1 in das Intervall $z = 0,15$ bis $z = 0,35$ fallen.

Mit Hülfe der Relation (1) wird es in gewissen Fällen möglich, aus der gemessenen electromotorischen Kraft, welche zwischen zwei in verschiedenen concentrirte Zinksulfatlösungen eintauchenden Zinkelectroden auftritt, einen sichern Rückschluss auf die Grösse der Concentrationsdifferenz dieser Lösungen zu machen.

Darauf ist das Princip der Messungsmethode begründet, welche ich zur Untersuchung des Elementargesetzes der Hydrodiffusion angewandt habe.

Durch die Zurückführung der Messung der Concentration auf die Messung einer electromotorischen Kraft werden mancherlei Vortheile erreicht, die keine der bisher zur Untersuchung der Diffusion benutzten Methoden darbietet: die Genauigkeit der Messung kann auf eine fast beliebig grosse Höhe getrieben werden; die gemessenen Concentrationen sind nicht, wie bei den bisher in Anwendung gekommenen Untersuchungsmethoden, mittlere Concentrationen dünner Flüssigkeitsschichten, sondern sind Concentrationen, die in gewissen Flächen, nämlich in den die Electroden berührenden Grenzflächen auftreten; endlich gestattet die benutzte Methode, und dieses dürfte ein ganz wesentlicher Vortheil sein, das Diffusionsgefäss in jede beliebige Entfernung vom Messungsorte zu bringen, z. B. an einen erschütterungsfreien Ort, der von selbst eine möglichst constante Temperatur darbietet.

Es wurden zwei wesentlich verschiedene Untersuchungsformen benutzt; die eine verlangt, wie alle bisher benutzten Untersuchungsmethoden, eine verhältnissmässig lange Beobachtungszeit, einen Zeitraum von vielen Tagen, und bereitet infolge dessen der exacten experimentellen Untersuchung des Diffusionsvorganges mancherlei Schwierigkeiten und Umständlichkeiten; die zweite gestattet, die Untersuchung binnen wenigen Stunden zum Abschlusse zu bringen und gewährt dadurch den Vortheil, wichtige Fragen, wie z. B. den Einfluss der Concentration auf die „Diffusionsconstante“, oder den Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Diffusion, in einfacher Weise und binnen kürzester Zeit entscheiden zu können.

Erste Untersuchungsmethode.

Beschreibung der Methode. Eine ebene, kreisrunde, amalgamirte Zinkplatte wurde zur Bodenfläche eines etwa 11,0 cm weiten Glascylinders gemacht. Auf die Zinkplatte wurde eine luftfreie, wässrige Zinksulfatlösung von erheblich starker Concentration [die in den einzelnen Versuchsreihen zwischen 0,250 und 0,350 variirte] bis zur Höhe l_2 cm eingegossen. Hierauf wurde auf die freie Oberfläche dieser Lösung ein dünnes Korkscheibchen gelegt, auf welches man eine viel weniger stark concentrirte Lösung [die Concentration dieser zweiten Lösung wurde zwischen 0,150 und 0,200 gewählt] aus einem fein ausgezogenen Glasröhrchen langsam träufeln liess. Langsam breitete sich diese letztere Lösung über die untere, stärker concentrirte aus, und es bildete sich eine Trennungsfläche zwischen beiden Lösungen, die vollkommen eben (nur längs des Randes war eine Capillarwirkung in einer Zone von etwa 1,5 mm Breite sichtbar) und vollkommen spiegelnd war. Als die zweite Lösung die Dicke l_1 cm erreicht hatte, wurde die Zufuhr unterbrochen, und wurde eine genau in den Glascylinder passende, ebene, kreisrunde und amalgamirte Zinkplatte vorsichtig von oben mittelst einer Füh-

rung so weit herabgelassen, dass eine vollständige Berührung zwischen der obren Begrenzungsfläche der obren Salzschrift und der untern Fläche der Zinkplatte eintrat. Hiermit war der Versuch für die Messungen vorbereitet. Die Messungen bestanden darin, dass in gewissen, gewöhnlich gleichweit voneinander abstehenden Zeitmomenten die electromotorische Kraft gemessen wurde, welche zwischen den beiden Zinkplatten des Diffusionsgefässes vorhanden war. Durch die Feststellung des zeitlichen Verlaufes dieser electromotorischen Kraft gewinnt man, wie die folgenden theoretischen Betrachtungen ergeben, ein Mittel zu einer sehr feinen Prüfung auf die Richtigkeit des Fick'schen Elementargesetzes der Hydrodiffusion.

Theorie der Methode. Wir haben zunächst aus Fick's Elementargesetz und den realisirten Versuchsbedingungen diejenige Function zu ermitteln, welche den Werth der Concentration z irgend einer Schicht in der Tiefe x unter der obren Electrode zu irgend einer Zeit t darstellt.

Die Concentration z hat zu jeder Zeit und an jedem Orte zwischen $x=0$ und $=l_1+l_2$ Fick's Elementargesetz zu erfüllen, d. h. der partiellen Differentialgleichung zu genügen:

$$(1) \quad \frac{\partial z}{\partial t} = k \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}.$$

Die Grenzbedingungen des Versuches sind:

$$(2) \quad \text{für } x=0 \text{ ist für alle } t \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0,$$

$$(3) \quad \text{für } x=l_1+l_2=L \text{ ist für alle } t \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0,$$

da an der obren Electrode kein Salz aus-, an der untern Electrode kein Salz eintritt. Wird als Anfangspunkt der Zeit der Moment der Uebereinanderschichtung der beiden Concentrationen z_2 und z_1 genommen, so gilt als Anfangsbedingung des Versuches:

$$(4) \quad \text{für } t=0 \left\{ \begin{array}{l} \text{ist } z=z_1 \text{ für alle } x \text{ von } x=0 \text{ bis } x=l_1 \\ \text{und } z=z_2 \text{ für alle } x \text{ von } x=l_1 \text{ bis } x=l_1+l_2=L \end{array} \right\}.$$

Ein particuläres Integral der Differentialgleichung (1) ist:

$$z = (A \cos hx + B \sin hx) e^{-h^2 kt};$$

die drei Constanten A , B und h sind aus den Anfangs- und Grenzbedingungen des Versuches zu bestimmen.

Es soll erstens:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = (-hA \sin hx + hB \cos hx) e^{-h^2 kt}$$

in der Schicht $x = 0$ für alle t den Werth Null haben; es muss daher B gleich Null gesetzt werden. Es soll ferner derselbe Differentialquotient für $x = L$ ebenfalls für alle t verschwinden; die Constante h also so gewählt werden, dass sie die Gleichung:

$$h \cdot L = n\pi, \text{ wo } n = 0, 1, 2, 3 \dots,$$

erfüllt.

Die Summe der particulären Integrale:

$$z = n \sum_0^{\infty} A_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-\frac{n^2\pi^2}{L^2}kt}$$

gibt das allgemeine Integral. Die noch zu bestimmende Constante A_n lässt sich aus den Anfangsbedingungen (4) ermitteln; für $t = 0$ ist:

$$z = n \sum_0^{\infty} A_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = z_1 \text{ für alle } x \text{ von } x = 0 \text{ bis } x = l_1$$

und:

$$z = n \sum_0^{\infty} A_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = z_2 \text{ für alle } x \text{ von } x = l_1 \text{ bis } x = l_1 + l_2 = L.$$

Nach Fourier's Theorem ergibt sich:

$$A_0 = \frac{1}{L} \int_0^L (z)_{t=0} \cdot dx = \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L}$$

und:

$$A_n = \frac{2}{L} \int_0^L (z)_{t=0} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cdot dx = -\frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi l_1}{L}\right).$$

Die allgemeine, allen Bedingungen Rechnung tragende Lösung ist also:

$$(5) \quad z = \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} n \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi l_1}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \cdot kt}.$$

Die oben geschilderte Versuchsmethode erlaubt nur, die variablen Concentrationen der Grenzschichten (für $x = 0$ und $x = L$) zu beobachten. Die variable Concentration der obern Grenzschicht möge mit z' , die der untern Grenzschicht mit z'' bezeichnet werden. Aus Gleichung (5) findet sich:

$$z' = \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} \left\{ \sin\left(\frac{\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \frac{1}{3} \sin\left(\frac{2\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \frac{1}{5} \sin\left(\frac{3\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \dots \right\}$$

und:

$$z'' = \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} + \frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} \left\{ \sin\left(\frac{\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot kt} - \frac{1}{3} \sin\left(\frac{2\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \frac{1}{5} \sin\left(\frac{3\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} \cdot kt} - \dots \right\},$$

also:

$$z'' - z' = \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \left\{ \sin\left(\frac{\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \frac{1}{3} \sin\left(\frac{3\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \frac{1}{5} \sin\left(\frac{5\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{25\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \dots \right\},$$

und:

$$z'' + z' = 2 \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \left\{ \frac{1}{3} \sin\left(\frac{2\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \frac{1}{5} \sin\left(\frac{4\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{16\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \dots \right\}.$$

In allen ausgeführten Versuchen wurde L stets so klein gewählt (circa 3 cm.), dass die Werthe der Glieder:

$$\frac{1}{3} \sin\left(\frac{4\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{16\pi^2}{L^2} kt}, \quad \frac{1}{3} \sin\left(\frac{5\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{25\pi^2}{L^2} kt} \dots$$

schon nach Verlauf eines Tages ($t = 1$) unter $\frac{1}{100}$ herunter-sanken. Ausserdem wurde stets l_1 möglichst genau gleich $\frac{L}{3}$ gemacht, um das Glied $\frac{1}{3} \sin\left(\frac{3\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} kt}$ zum Wegfalle zu bringen. In den ausgeführten Versuchen war also für alle Zeitmomente $t > 1$:

$$z'' - z' = \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt}$$

und:

$$z'' + z' = 2 \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} kt}.$$

Hieraus resultirt als Ausdruck der electromotorischen Kraft E , welche die Concentrationen z'' und z' der Grenzschichten zwischen den beiden Electroden im Momente t (> 1) erzeugen:

$$E = A(z'' - z') [1 + B(z'' + z')] \\ = A \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt} \left\{ 1 + 2B \left(\frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} kt} \right) \right\}.$$

Ist Fick's Elementargesetz der Hydrodiffusion richtig, so muss also die electromotorische Kraft zwischen den beiden Zinkelectroden eine solche Function der Zeit sein, dass:

$$E = A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt} - B_1 e^{-\frac{5\pi^2}{L^2} kt}$$

ist, wo A_1 und B_1 kurze Bezeichnungen gewisser constanter Werthe sein sollen.

Da nach den oben mitgetheilten Messungen der Werth der Constante B sehr klein ist verglichen mit dem Werthe der Constante A , so wird sich schon nach kurzer

Zeit der Ausdruck der electromotorischen Kraft auf das erste Glied, auf:

$$E = A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt}$$

reduciren.

Die Messung der electromotorischen Kraft wurde nach der du Bois-Reymond'schen Modification der Compensationmethode ausgeführt. Als compensirende electromotorische Kraft diente ein Daniell'sches Element, dessen electromotorische Kraft nie um mehr als $\frac{1}{1300}$ ihres Werthes variierte. Der benützte Messdraht war in seinen einzelnen Theilen vollkommen gleichwerthig; es wurde ausserdem dafür Sorge getragen, dass der Widerstand des Daniell'schen Elementes und der sonstige Widerstand des galvanischen Kreises, in welchem der compensirende Daniell stand, während aller Messungen derselbe blieb. Bedeutet λ diejenige Länge des Messdrahtes, welcher als beiden galvanischen Kreisen gemeinschaftlicher Theil eingeschaltet werden muss, um vollständige Compensation der zu messenden electromotorischen Kraft im zweiten Kreise herzustellen, bezeichnet w den Widerstand der Längeneinheit des Messdrahtes, bedeutet W den Gesamtwiderstand des ersten Kreises und D die electromotorische Kraft des compensirenden Daniell'schen Elementes, so ist der Ausdruck der zu messenden electromotorischen Kraft E :

$$E = \frac{\lambda \cdot w}{W} \cdot D.$$

Die Länge λ des Messdrahtes, die zur Zeit t eingeschaltet werden muss, um die zu dieser Zeit zwischen den beiden Zinkelectroden vorhandene electromotorische Kraft durch das Daniell'sche Element vollständig zu compensiren, hängt hiernach mit der Zeit so zusammen, dass allgemein:

$$\lambda = \frac{W}{w \cdot D} \left[A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt} - B e^{-\frac{5\pi^2}{L^2} kl} \right], \quad (\text{für } t > 1)$$

und für grössere Werthe von t :

$$\lambda = \frac{W}{w \cdot D} A_1 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot k \cdot t}$$

ist. Hieraus geht hervor:

Sind für eine Reihe gleich weit absteher Zeitmomente $t_0, t_1, t_2 \dots$ bei der Herstellung der Compensation der den Concentrationen der Grenzschichten entsprechenden electromotorischen Kräfte die eingeschalteten Messdrahtlängen gleich $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots$ gefunden worden, so muss die Grösse $\log \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_i + 1} \right)$ mit wachsender Zeit, also mit wachsendem i , sehr schwach ansteigen und ziemlich bald constant werden; der constante Werth, welchen diese Grösse schliesslich erreicht, ist:

$$\log \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_i + 1} \right) = \frac{\pi^2}{L^2} \cdot k \cdot \Delta t,$$

wo $\Delta t = t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = t_3 - t_2$ etc. Mit Hülfe dieses constanten Werthes, er heisse η , lässt sich die Grösse der Fick'schen „Diffusionsconstante“ k ermitteln; es ergibt sich:

$$k = \eta \cdot \frac{L^2}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\Delta t}.$$

Resultate der Beobachtungen. Die ersten zwei Beobachtungsreihen wurden in einem Zimmer des physikalischen Instituts im Laufe des Monats October angestellt. Infolge der Heizung stieg die Temperatur dieses Zimmers während des Vormittags bis gegen Mittag regelmässig um circa 2° , um von da an bis gegen Morgen in regelmässigster Weise äusserst langsam um ebenso viel abzunehmen. Die Beobachtungen, die in jeder Beobachtungsreihe Tag und Nacht hindurch in Zwischenräumen von je drei Stunden angestellt wurden, zeigten einen äusserst gleichmässigen Verlauf der Diffusion während der Zeit von circa 1^h mittags bis circa 6^h vormittags; für die sechs Vormittagsstunden ergaben sie dagegen Tag für Tag

einen etwas abweichenden Verlauf. Dieses deutete an, dass schon Temperaturvariationen in dem Betrage von circa 2° den Verlauf der Diffusion erheblich stören, und dass reine Resultate nur bei möglichst constanter Temperatur des Diffusionsgefässes gewonnen werden können. (Aus den später mitgetheilten Versuchen wird sich ergeben, dass die von mir benutzte Beobachtungsmethode so empfindlich ist, dass sie bereits einen Einfluss einer Temperaturvariation von $\frac{1}{2}$ Grad mit der grössten Schärfe hervortreten lässt.) Hr. Prof. R. Wolf hatte die Freundlichkeit, mir die Kellerräume der eidgenössischen Sternwarte für längere Zeit zur Verfügung zu stellen. Hier habe ich zwei möglichst ausgedehnte Beobachtungsreihen ausgeführt. Mitten in die erste Beobachtungsreihe hinein fiel leider ein plötzlicher und sehr beträchtlicher Rückgang der äussern Lufttemperatur, der sich, allerdings sehr stark abgeschwächt, auch bis in die Kellerräume hinunter geltend machte. Ich unterlasse es daher, die Resultate dieser Beobachtungsreihe mitzutheilen. Während der zweiten Beobachtungsreihe variierte die Temperatur des Keller- raumes nur äusserst wenig und sehr langsam, wie die in der unten folgenden Tabelle angegebenen Temperatur- ablesungen erkennen lassen. Für diese zweite Beobachtungs- reihe war der Versuch in folgender Weise eingerichtet worden.

Am 9. November wurde auf die untere amalgamirte Zinkelectrode eine möglichst von Luft befreite Zinksulfat- lösung mit der Concentration $z_2 = 0,3182$ (d. h. in einem Cubikcentimeter Lösung befanden sich 0,3182 g wasser- freies Salz) bis zu der Höhe $l_2 = 1,98$ cm gebracht. In dem Momente 7^h morgens wurde über diese Lösung eine zweite mit der kleinern Concentration $z_1 = 0,1520$ bis zu einer Höhe $l_1 = 1,01$ cm so aufgeschichtet, dass die Trennungsfläche beider Lösungen vollständig eben und vollkommen spiegelnd ausfiel. Hierauf wurde die zweite Zinkelectrode auf die obere Begrenzungsfläche dieser zweiten Schicht mittelst einer passenden Führung bis zur

Berührung mit der Salzlösung herabgelassen und in dieser Stellung festgehalten. Nachdem das Diffusionsgefäss mit Hülfe von wachsetränktem Papier und Wachs möglichst luftdicht verschlossen worden war, blieb es auf einem Pfeiler des Kellerraumes während der ganzen Beobachtungsdauer von 12 Tagen unberührt stehen. Die erste Ablesung wurde sofort nach Herrichtung des Versuches gemacht; die weiteren Ablesungen erfolgten täglich 6 mal, nach Verlauf von je 3 Stunden. So wurden in dieser Beobachtungsreihe 72 Daten gewonnen.

Wie schon oben erwähnt wurde, diente die Compensationsmethode zur Messung der electromotorischen Kräfte. Das compensirende Daniell'sche Element besass eine electromotorische Kraft von fast vollkommener Constanz: die constatirten Aenderungen seiner electromotorischen Kraft überschritten nie den Werth $\frac{1}{1300}$ des Mittelwerthes. Neben dem Daniell'schen Elemente befand sich im ersten Kreise noch ein Widerstand von 130 Q.-E. Der Widerstand des 1 m langen, vollkommen homogenen Messdrahtes betrug 2,221 Q.-E. Dem Galvanometer des zweiten Kreises war eine solche Empfindlichkeit gegeben worden, dass die Einstellungen λ auf dem Messdrahte bis auf 0,1 mm genau gemacht werden konnten. Unmittelbar nach Herrichtung des Versuches ergab sich eine Einstellung $\lambda = 976,1$ mm; 12 Stunden später war sie bereits auf 951,6 mm gesunken. Während der nächsten 12 Stunden nahm sie um 80,1 mm ab; in den weiter folgenden 12 Stunden um fast denselben Betrag. Diese angeführten Zahlen lassen erkennen, welchen hohen Grad von Empfindlichkeit und Schärfe die benutzte Messmethode besitzt: Eine Aenderung der Differenz der Concentrationen beider Grenzschichten gleich dem achthundertsten Theile derjenigen Aenderung dieser Concentrationsdifferenz, die während eines halben Tages vor sich ging, liess sich mit vollkommener Sicherheit wahrnehmen; die Einstellung λ nahm in den ersten Tagen von Minute zu Minute um in runder Zahl 0,1 mm ab, der Gang der Diffusion konnte also von Minute zu Minute gewisser-

ma
cen
ent
ang
diff
Ae
der
Er
sch
ce
zei
so
de

Be
reil
Be
zwe
die
die
auf

$T =$
Grad

9,8
9,8
9,8
9,9
9,9
9,8

9,6
9,7
9,7
9,8
9,8
9,7

massen greifbar verfolgt werden. Die anfängliche Concentrationsdifferenz der Grenzschichten $z_2 - z_1 = 0,1562$ entsprach der Einstellung $\lambda = 976,1$ mm; wegen der sehr angenäherten Proportionalität zwischen Concentrationsdifferenz und electromotorischer Kraft entspricht einer Aenderung der Einstellung gleich 0,1 mm eine Aenderung der Concentrationsdifferenz im Betrage von 0,0160 mg. Erlitt also durch die Diffusion die untere Grenzschicht einen Salzverlust von $\frac{1}{136}$ mg pro Cubikcentimeter und die obere Grenzschicht gleichzeitig einen Salzgewinn von demselben Betrage, so konnte diese Diffusionswirkung eben noch deutlich wahrgenommen werden.

Die folgende Tabelle gibt die Gesamtheit aller Beobachtungen der besprochenen vierten Beobachtungsreihe. Die erste Spalte enthält die bei der jedesmaligen Beobachtung gefundene Temperatur des Kellerraumes; die zweite Spalte gibt die Einstellungen λ auf dem Messdrahte; die letzte Spalte enthält vom zweiten Beobachtungstage an die Differenzen der gewöhnlichen Logarithmen je zweier aufeinander folgender Einstellungen.

$T =$	$\lambda =$	$\Delta \log =$	$T =$	$\lambda =$	$\Delta \log =$	$T =$	$\lambda =$	$\Delta \log =$
Grad	mm		Grad	mm		Grad	mm	
9. November.			11. November.			13. November.		
9,8	976,1	—	9,5	717,8	0,01028 0,01079 0,01061 0,01074 0,01060	9,5	483,2	0,01102 0,01158 0,01103 0,01131 0,01101
9,8	974,8		9,6	701,0		9,7	471,1	
9,8	969,4		9,6	683,8		9,7	458,7	
9,9	961,0		9,8	667,3		9,6	447,2	
9,9	951,6		9,7	651,0		9,8	435,7	
9,8	939,0		9,7	635,3		9,6	424,8	
10. November.			12. November.			14. November.		
9,6	871,5	0,01034 0,01075 0,01022 0,01046 0,01060	9,6	589,0	0,01053 0,01063 0,01058 0,01149 0,01047	9,4	394,0	0,01106 0,01168 0,01047 0,01084 0,01050
9,7	849,0		9,7	574,9		9,5	384,1	
9,7	830,1		9,9	561,0		9,5	373,9	
9,8	810,8		9,8	547,5		9,5	365,0	
9,8	791,5		9,8	533,2		9,6	356,0	
9,7	772,5		9,7	520,5		9,5	347,5	

$T =$ Grad	$\lambda =$ mm	$\Delta \log =$	$T =$ Grad	$\lambda =$ mm	$\Delta \log =$	$T =$ Grad	$\lambda =$ mm	$\Delta \log =$
15. November.			17. November.			19. November.		
9,5	320,4	0,01126	9,4	212,5	0,01076	9,5	141,2	0,01058
9,4	312,2		9,6	207,3		9,5	137,8	
9,5	304,1	0,01141	9,7	202,0	0,01125	9,6	134,3	0,01117
9,6	296,4		9,6	196,9		9,6	131,0	
9,6	289,0	0,01114	9,6	192,0	0,01110	9,5	127,5	0,01081
9,5	281,6		9,7	187,1		9,5	124,4	
		0,01098			0,01095			0,01176
		0,01127			0,01123			0,01069
16. November.			18. November.			20. November.		
9,4	260,1	0,01116	9,5	173,2	0,01041	9,4	115,0	0,01109
9,6	253,5		9,5	169,1		9,5	112,1	
9,5	247,2	0,01093	9,4	164,9	0,01092	9,6	109,3	0,01099
9,5	241,1		9,6	160,8		9,5	106,7	
9,6	235,7	0,01085	9,5	156,8	0,01084	9,4	103,9	0,01046
9,4	229,7		9,4	153,0		9,4	101,4	
		0,00984			0,01066			0,01154
		0,01120						0,01058

Eine Durchsicht dieser mitgetheilten Zahlen ergibt, dass die electromotorische Kraft zwischen den beiden Zink-electroden bei wachsender Zeit, genau den Forderungen der Theorie entsprechend, nach dem Gesetze:

$$E = A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt} - B_1 e^{-\frac{5\pi^2}{L^2} kt}$$

auf kleinere und kleinere Werthe heruntersank. Die Kleinheit des Coëfficienten B_1 im Verhältnisse zu A_1 und die Kleinheit des Electrodenabstandes L bewirkten, dass bereits vom vierten Tage an das zweite Glied des vorstehenden Ausdrucks nur einen verschwindend kleinen Beitrag zum Werthe E lieferte und die electromotorische Kraft von da an in Form einer einfachen geometrischen Progression:

$$E = A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt}$$

mit wachsender Zeit variirte.

Berechnet man mit Hülfe dieser letztern Relation den Werth der Constanten $\eta = \frac{\pi^2}{L^2} \cdot k$ aus allen Beobachtungen je zweier aufeinander folgender Tage nach

der Methode der kleinsten Quadrate, so findet man aus den Beobachtungen:

	Mittlere Temp.
vom 13. u. 14. Nov. . . . $\eta = 0,2032$	9,6 ⁰
„ 14. u. 15. „ . . . $\eta = 0,2066$	9,5
„ 15. u. 16. „ . . . $\eta = 0,2045$	9,5
„ 16. u. 17. „ . . . $\eta = 0,2027$	9,5
„ 17. u. 18. „ . . . $\eta = 0,2027$	9,5
„ 18. u. 19. „ . . . $\eta = 0,2049$	9,5
„ 19. u. 20. „ . . . $\eta = 0,2049$	9,4.

Die Mittelwerthe aus den vier ersten, aus den vier letzten und aus allen diesen Werthen sind:

$$\eta = 0,2042, \quad \eta = 0,2038, \quad \eta = 0,2042.$$

Diese Zahlen lassen wohl kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dass die Grösse, die nach der Theorie constant sein sollte, für die hier verwirklichten Versuchsbedingungen auch factisch constant war.

Fick's Elementargesetz ist demnach für diejenigen Concentrationsdifferenzen, die in dem Diffusionsgefässe vom vierten Beobachtungstage an vorhanden waren, in der That der exacte Ausdruck des Diffusionsvorganges.

Als Werth der Fick'schen „Diffusionsconstante“ wird aus dem obigen Mittelwerthe für $\eta = \frac{\pi^2}{L^2} \cdot k$ und dem Werthe von L [2,99 cm] gefunden:

$$k = 0,1849 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}^1} \right],$$

gültig für die mittlere Temperatur 9,5°.

(Schluss im nächsten Hefte.)

VIII. *Ueber Extraströme in Leitern verschiedener Dicke; von Hermann Herwig.*

Faraday gibt gelegentlich seiner Untersuchungen über Extraströme an¹⁾, dass ein dicker Draht, als Schliessungskreis einer Batterie benutzt, einen etwas stärkern Oeffnungsfunken veranlasse, als ein Bündel dünnerer Drähte, die, an den Enden zusammengelöthet, einen ebenso grossen Gesamtquerschnitt besitzen; indessen sei das Resultat wenig entscheidend. Ein solcher Unterschied würde doch wohl nur dann vom Standpunkte der bekannten mathematischen Theorie der Extraströme aus erklärlich sein, wenn die fraglichen Leiter nicht mehr als lineare Leiter im Sinne dieser Theorie angesehen werden dürften. Es entsteht demnach die Frage, ob etwa in Spulen aus sehr dickem Drahte, wie sie namentlich an neueren Apparaten vielfach Verwendung finden, schon ein Einfluss des Drahtquerschnittes auf den Selbstinductionscoëfficienten bemerkbar sei. Diese auch praktisch nicht ganz unwesentliche Frage ist durch den obigen Versuch Faraday's wohl kaum als entschieden anzusehen und meines Wissens auch später in den wenigen über Extraströme überhaupt vorliegenden Untersuchungen nicht wieder behandelt worden (abgesehen von Versuchen an magnetisirbaren Eisendrähten, für welche ein entschiedener Einfluss des Querschnittes selbstverständlich stattfindet). Ich habe deshalb zu ihrer Entscheidung einige vergleichende Versuche an Spulen aus ganz verschieden dicken Drähten ausgeführt, und zwar mit Hülfe eines Differentialgalvanometers, wie es für Untersuchungen an Extraströmen schon Hr. Edlund²⁾ benutzt hat.

Zuvor wünschte ich jedoch eine directe Controle darüber zu haben, dass die beobachteten Galvanometer-

1) Electr. Exp. Unters. Nr. 1112. Pogg. Ann. XXXV. p. 440. 1835.

2) Pogg. Ann. LXXVII. p. 161. 1849.

ausschläge ein wirkliches genaues Maass für die Selbst-inductionscoefficienten lieferten, und begann zu diesem Zwecke mit Versuchen an einer Spule, deren Coëfficient genügend genau leicht berechnet werden konnte. Ich hatte aus mehreren, zweckmässig zusammengefügtten Stücken Nussbaumholz einen ganz flachen Kreiscylinder herstellen lassen, auf dessen Mantel 82 Windungen eines etwa $\frac{1}{4}$ mm dicken weichen Kupferdrahtes aufgewickelt waren. Die Mitten je zweier aufeinander folgenden Drähte lagen durch den Hinzutritt der Seidenumspinnung um $c = 0,346$ mm auseinander, der für alle Windungen gleiche Kreisdurchmesser betrug $2r = 594,5$ mm. Für irgend zwei dieser Windungen, die um a auseinander liegen, und deren Bogenelemente ds und ds_1 sein mögen, findet man leicht mit Hülfe elliptischer Integrale das über beide Windungen ausgedehnte Doppelintegral:

$$(I) \quad \iint \frac{\cos(ds ds_1) ds ds_1}{\varphi} \\ = r\pi^2 \left[(1+c_1)(1+c_2)(1+c_3) \dots \right] \left[c_1 + \frac{c_1 c_2}{2} + \frac{c_1 c_2 c_3}{4} + \frac{c_1 c_2 c_3 c_4}{8} \dots \right],$$

worin die Moduli nach dem bekannten Schema:

$$c_2 = \frac{1 - \sqrt{1 - c_1^2}}{1 + \sqrt{1 - c_1^2}}$$

zu berechnen sind, während:

$$c_1 = \frac{-a + \sqrt{4r^2 + a^2}}{a + \sqrt{4r^2 + a^2}} \text{ ist.}$$

Angenähert denselben Werth bekommt man aber auch für kleine Verhältnisse $\frac{a}{2r}$ in geschlossener Form folgendermassen. Man denke an Stelle der einen vom Strome durchflossenen Windung eine gleichwerthige magnetische Belegung ihrer Fläche und versetze diese Fläche zugleich in die Kreisebene der zweiten Windung. Die Induction zwischen einem Elemente ds der letztern und der magnetischen Fläche ist dann grösser, als wenn dieselbe in ihrer ursprünglichen Lage verblieben wäre. Man

wird das Zuviel an Induction aber ziemlich genau wieder subtrahiren, wenn man die nächste Umgebung von ds , und zwar begrenzt durch eine Kreissehne, die in dem senkrechten Abstände a von ds gezogen ist, ausscheidet.

So erhält man annäherungsweise das mit ds multiplicirte, über die ganze andere Windung ausgedehnte Integral:

$$ds \int \frac{\cos(ds ds_1)}{q} ds_1 = ds \iint \frac{1}{q^2} \sin \vartheta \cdot \rho d\vartheta \cdot d\rho,$$

worin ϑ den von ρ und ds gebildeten Winkel bedeutet, und die Integrationsfläche, deren Element $\rho d\vartheta \cdot d\rho$ ist, die vorstehend angegebene Begrenzung haben soll. Mit Einsetzung dieser Grenzen ist:

$$\begin{aligned} 2 ds \int_{\sin \vartheta = \sqrt{\frac{a}{2r}}}^{\vartheta = \frac{\pi}{2}} \sin \vartheta d\vartheta \int_{\frac{a}{\sin \vartheta}}^{\frac{2r \sin \vartheta}{\sin \vartheta}} \frac{d\rho}{\rho} &= 2 ds \int_{\sin \vartheta = \sqrt{\frac{a}{2r}}}^{\vartheta = \frac{\pi}{2}} \sin \vartheta \left\{ \log \frac{2r}{a} + 2 \log(\sin \vartheta) \right\} d\vartheta \\ &= 2 ds \left\{ \log \frac{4r - a + 4r \sqrt{1 - \frac{a}{2r}}}{a} - 2 \sqrt{1 - \frac{a}{2r}} \right\}. \end{aligned}$$

Das darf für kleine Verhältnisse $\frac{a}{2r}$ noch einfacher geschrieben werden, und so erhält man im ganzen angenähert:

$$(II) \quad \iint \frac{\cos(ds ds_1)}{q} ds ds_1 = 4r\pi \left(\log \frac{8r}{a} - 2 \right)^1.$$

Um die Brauchbarkeit dieser Formel für die in Rede stehende Spule zu prüfen, habe ich für einige Combinationen ihrer Windungen die Berechnung nach der Formel (I) mit der nach (II) verglichen und gefunden, dass mit der

1) Dieselbe Formel siehe bei Maxwell (a treat. on electr. and magn. II. p. 309, Oxford 1873), obschon es bei den dort angegebenen Grenzen (für ρ nämlich $2r \sin \vartheta$ und a) des Flächenintegrals hätte heissen müssen:

$$4r\pi \left(\log \frac{4r}{a} - 1 \right).$$

Formel (II) auch im äussersten Falle noch eine Genauigkeit bis auf mindestens $\frac{1}{2}$ Proc. erreicht wird.

Mit der so vereinfachten Formel (II) lässt sich ohne weiteres der totale Selbstinductionscoefficient der Spule finden. Bezeichnet man (II) mit M und berechnet, von irgend einer Windung ausgehend, die Induction derselben gegen die n_1 nach einer Seite hin noch folgenden Windungen, so gilt dafür, da mit c die Distanz je zweier aneinander grenzenden Windungsflächen bezeichnet wurde, der Coefficient:

$$\int_0^{n_1 c} \frac{M da}{c} = 4 \pi r n_1 \left(\log \frac{8r}{n_1 c} - 1 \right) = N.$$

In demselben Sinne summirt sich für alle überhaupt vorhandenen n Windungen der Werth:

$$\int_0^n N dn_1 = r \pi n^2 \left(2 \log \frac{8r}{nc} - 1 \right).$$

Der totale Selbstinductionscoefficient ist demnach, da jede in der obigen Weise berechnete Wirkung zwischen 2 Windungen doppelt¹⁾ zu nehmen ist, gegeben durch die sehr einfache, aber genügend genaue Formel:

$$P = 2 r \pi n^2 \left(2 \log \frac{8r}{nc} - 1 \right),$$

worin der Logarithmus ein natürlicher ist.

1) In einer frühern Arbeit (Wied. Ann. IV. p. 195. 1878) könnte es bei einer ähnlichen, allerdings nur ganz beiläufig vorkommenden Potentialberechnung scheinen, als wenn dieser Punkt übersehen wäre. Indessen hat sich dort auf der vorangehenden p. 194 (vorletzte Zeile) ein einfacher Druckfehler eingeschlichen und ist zu lesen: $\frac{P_2}{2} = 2(r+s)\pi P_1$ statt $P_2 = \dots$. Ich hatte mit P_2 die ganze Selbstinduction zwischen je zwei Windungen ausdrücken wollen. In derselben Arbeit bitte ich noch folgende Druckfehler verbessern zu wollen:

P. 193 Zeile 13 v. o. lies $\frac{d^2 Q}{dt^2}$ statt $\frac{d^2 Q}{dt}$.

P. 193 „ 14 „ „ „ $-a$ und $-b$ statt a und b .

Etwas genauer, aber auch viel umständlicher würde es sein, wenn man mit Rücksicht auf die nur mässige Windungszahl der vorliegenden Spule an Stelle der beiden letzten Integrationen bloss Summationen vornehmen würde.

Die vorstehende einfache Formel liefert nun für die oben näher beschriebene Spule den Werth:

$$P = 98,7 \text{ km.}$$

Diesem berechneten Werthe gegenüber hat die Beobachtung folgendes ergeben.

Der über einen Ausschalter führende Schliessungskreis einer Batterie aus einigen sehr constanten Grove'schen Elementen verzweigte sich weiterhin von zwei Punkten aus. Während der eine der beiden Zweige ausser einer Multiplicatorhälfte eines Differentialspiegelgalvanometers die Spule enthielt, diente in dem andern Zweige ein bifilar angeordneter Draht neben der zweiten Multiplicatorhälfte zur Ausgleichung des Spulenwiderstandes. Besondere Versuche, bei denen auch die Spule selbst durch einen gleichwerthigen bifilaren Draht ersetzt war, hatten gezeigt, dass von den beiden Multiplicatorhälften aus kein einseitiger Extrastrom zu bemerken war. Die Extraströme bei Wirkung der Spule wurden in den Galvanometerausschlägen beim Oeffnen des Ausschalters beobachtet, wenn zuvor im Strome der Galvanometermagnet bewegungslos die für geöffneten Strom gültige Ruhelage innegehalten hatte. Letzteres war einfach dadurch vollständig zu erreichen, dass der stets einseitig überwiegende Temperatureinfluss auf die Widerstände der Zweige unter gleichzeitiger Anwendung einer kräftigen Dämpfung in leicht begreiflicher Weise ausgenutzt wurde.

Ist der Ausschlag des so beobachteten Oeffnungs-extrastromes, der vermittelt beider Multiplicatorhälften auf den Magnet einwirkt, β , wird ferner durch einen constanten, ebenfalls beide Multiplicatorhälften durchfliessenden Strom von einer Batteriekraft E_1 unter Gegenwart eines Widerstandes R_1 der definitive Ausschlag α erreicht,

und sind endlich T und λ die Schwingungsdauer und das Decrement der Schwingungen für die beim Extrastrome vorliegenden Umstände, so ist die Gesamtelecricitätsmenge im Extrastrome gegeben durch:

$$\frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{E_1}{R_1} \cdot \frac{T e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\pi}{\lambda}}}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}}.$$

Dieselbe Electricitätsmenge ist andererseits durch:

$$\frac{P}{R} \int \frac{di}{dt} dt = \frac{Pi}{R}$$

ausgedrückt, wenn i die (in demselben Maasse, wie $\frac{E_1}{R_1}$ gerechnete) Intensität des den Extrastrom erzeugenden primären Stromes war, und R den Widerstand in dem Wege des Extrastromes darstellt. Zur Bestimmung von i ist die genaue Kenntniss der Widerstände in den einzelnen Zweigen des primären Stromes erforderlich.

Wird dann R in electromagnetischem absolutem Maasse ausgedrückt mit Zugrundelegung derjenigen Längeneinheit, worin man auch P ausdrücken will, so ist also schliesslich ohne weiteres:

$$P = \frac{R}{i} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{E_1}{R_1} \cdot \frac{T e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\pi}{\lambda}}}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}}.$$

Unter möglichst genauer Bestimmung der einzelnen hier in Frage kommenden Grössen habe ich nun an verschiedenen Beobachtungstagen eine Anzahl gut übereinstimmender Versuche an der Spule ausgeführt und nach der vorstehenden Formel berechnet:

$$P = 97 \text{ km}$$

als beobachteten Mittelwerth erhalten, was mit dem obigen berechneten Werthe des Selbstinductionscoefficienten vollkommen übereinstimmt.

Eine solche absolute Werthbestimmung, resp. Vergleichung mit der Theorie für Extrastrome ist von den früheren Beobachtern derselben durchweg nicht ausgeführt worden.

Dasselbe somit als durchaus exact nachgewiesene Beobachtungsverfahren wandte ich jetzt für den Vergleich der Selbstinductionscoëfficienten von Leitern an, die bei ganz verschiedener Dicke im übrigen dieselben geometrischen Verhältnisse darboten. Zunächst wickelte ich zwei umspinnene Kupferdrähte, den einen 0,265 mm dick, den andern 2,18 mm dick, also mit etwa 68 fachen Metallquerschnitt, parallel nebeneinander zu einer Doppelspule aus je 700 Windungen auf. Jede Umwickelungslage des Doppeldrahtes war von der vorangehenden durch eine steife Papierschicht getrennt, sodass wirklich dieselbe geometrische Anordnung für den dünnen Draht, wie auch für den dicken vorlag. Um die Stromverhältnisse jeder der beiden Einzelspulen möglichst gleich zu machen, war im Falle der Benutzung des dicken Drahtes der Widerstand durch Hinzufügung von bifilar gelegten Drahtmassen auf die Grösse des Widerstandes des dünnen Drahtes gebracht.

Eine Anzahl gut übereinstimmender Versuche mit der dicken Drahtspule ergab nun den Werth:

$$P = 109 \text{ km};$$

eine ebensolche Untersuchung der dünnen Drahtspule lieferte:

$$P = 107 \text{ km.}$$

Die Differenz dieser Zahlen ist so klein, dass beide Werthe als identisch angesehen werden können.

Weiter fand ich noch in meinem Cabinete ein mit Seide umwickeltes weiches Kupferband vor von reichlich 30 m Länge, welches eine Breite von 40 mm und eine Dicke von etwas mehr als $\frac{1}{2}$ mm, also einen sehr erheblichen Querschnitt hatte. Dieses wickelte ich mit einem umspinnenen, 0,265 mm dicken Kupferdrahte zusammen so auf, dass der dünne Draht, sowie die Mittellinie des Kupferbandes eine möglichst enge ebene Spirale bildeten. Der Widerstandsüberschuss des dünnen Drahtes wurde wieder durch Zugabe von bifilarem Drahte zum Kupferbande ausgeglichen.

Ich fand dann aus einer Anzahl von Versuchen:

Für das Kupferband . . $P = 5,3$ km,

Für den dünnen Draht . $P = 5,7$ km.

Diese Zahlen sind als weniger genau anzusehen, da es sich hierbei nur mehr um eine geringere Anzahl Scalentheile für die Ablenkungen der Extraströme handelte. Die Differenz beider Zahlen, die übrigens sogar für den dünnen Draht einen grössern Werth angibt, ist deshalb als innerhalb der Beobachtungsfehler gelegen zu betrachten.

Durch die vorstehenden Versuche dürfte vollständig bewiesen sein, dass die dicken Drähte in den praktisch an Apparaten vorkommenden Spulen für die Wirkung der Extraströme in ihnen stets als lineare gelten können.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch, die in manchen Verwendungen eine Rolle spielenden Werthe der Selbstinductionscoefficienten für die Inductionsspulen zweier Stöhrer'schen Inductorien, wie sie vielfach in physikalischen Cabineten verbreitet sind, mitzutheilen; ich habe sie nach derselben Methode ermittelt. Die eine Spule (grosse Sorte) hat eine Länge von 458 mm und einen äussern Umfang von 580 mm; ihr Selbstinductionscoefficient ist 624 000 km, während ihr Widerstand 11800 S.-E. beträgt. Die andere Spule (mittlere Sorte) hat eine Länge von 198 mm und einen äussern Umfang von 336 mm; ihr Coefficient ist 10120 km und ihr Widerstand 1030 S.-E.

Darmstadt, den 22. Mai 1879.

**IX. Nachtrag zu der Abhandlung:
Ueber die Torsion; von G. Wiedemann.¹⁾**

Im Anschlusse an die in vorstehender Abhandlung, p. 505, erwähnten Citate über die Annahme drehbarer Molecüle erlaube ich mir, daran zu erinnern, dass auch Hr. Clausius²⁾ bereits im Jahre 1849 diese Hypothese und die Erklärung der elastischen Nachwirkung dadurch sehr deutlich in folgender Weise ausgesprochen hat, „dass, wenn ein Körper fremden Kräften unterworfen wird, die von verschiedenen Seiten ungleich auf ihn wirken, er also z. B. nach einer Dimension gedehnt wird, während er nach anderen Dimensionen frei bleibt oder gar zusammengedrückt wird, dann die Molecüle neben ihrer Verschiebung sich auch etwas drehen können, indem sie in Bezug auf ihre Kraftrichtungen den ungleichen Spannungen etwas folgen“ „Nimmt man dazu noch an, dass die Drehung der Molecüle und ihre nachherige Rückkehr in die alte Lage nicht, wie die blossen Verschiebungen, unmittelbar beim Eintreten und Aufhören der Kraft erfolgen, sondern einer gewissen, wenn auch bei vielen Körpern nur geringen Zeit bedürfen, so ist die elastische Nachwirkung vollständig erklärt“.

1) Wied. Ann. VI. p. 485. 1879.

2) Pogg. Ann. LXXVI. p. 66. 1849.